

**TRANSLATION OF THE ITALIAN CERTIFICATE OF COPY
AUTHENTICATION**

MINISTRY OF THE MANUFACTURING ACTIVITY
General Directorate for the Productive Development and the
Competitiveness
Patent and Trademark Italian Office
Office G2

Authentication of the copy of the documents pertinent to the Patent
Application for industrial invention S.N. SV2002A000054.

It is declared that the enclosed copy is a true
copy of the original documents filed with the above
identified Patent Application, the data of which
result from the enclosed Filing Receipt.

Rome, 23 September 2003

Signed by Director
Dr. Paola Giuliano

To THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
ITALIAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE - ROME
PATENT APPLICATION FOR INDUSTRIAL INVENTION

FORM A

A. APPLICANT(S)

1) Name [FERRANIA S.p.A.] Style [SP]
Residence [viale della Libertà, 57 - FERRANIA (Savona)] Fiscal Code [01234200093]
2) Name []
Residence [] Fiscal Code []

B. APPLICANT's REPRESENTATIVE BEFORE C.P.O.

Surname Name [Dr. Roberto Allaix] Fiscal Code []
Office Name [c/o FERRANIA S.p.A. - Intellectual Property Department]
Address [viale della Libertà] no. [57] city [CAIRO M.TTE/FERRANIA] p.c. [17014] prov [SV]

C. DOMICILE OF CHOICE

[see above]
Address [] no. [] city [] p.c. [] prov []

D. TITLE

proposed class (sect./cl./sub-cl.) [G06C] group/subgroup []

[Silver Halide Photographic Emulsion And Photographic Element Comprising It]

ANTICIPATED PUBLIC AVAILABILITY: YES [] NO [X]

PETITION DATE []/[]/[] NO: []

E. DESIGNATED INVENTORS

1) [Luca CERUTI] 3) []
2) [Simona FAVA] 4) []

F. PRIORITY

	Country or organization	Priority Type	Appln. Number	Filing Date	Encl. Y/R	RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
1.	[]	[]	[]	[]/[]/[]	[]	[]/[]/[]/[]	[]
2.	[]	[]	[]	[]/[]/[]	[]	[]/[]/[]/[]	[]

G. MICRO-ORGANISM CULTURE COLLECTING CENTER, name []

H. SPECIFIC NOTES

ENCLOSED DOCUMENTATION

Ex.
Doc. 1[2] [PROV][X] pg. no.[37] abstract with main drawing, description and claims (comp. 1 ex.)
Doc. 2[] [PROV] [] tables no.[] drawing (required if cited in disclosure: compulsory 1 ex.)
Doc. 3[0] [RES] [] power of attorney, power or reference to general power
Doc. 4[1] [RES] [] inventor designation
Doc. 5[0] [RES] [] priority document with Italian translation
Doc. 6[0] [RES] [] authorization or assignment
Doc. 7[0] [RES] [] applicant's complete name

RESERVE RESOLUTION

Date	Petition no.
[]/[]/[]/[]	[]
[]/[]/[]/[]	[]
[]/[]/[]/[]	[]
[]/[]/[]/[]	[]
[]/[]/[]/[]	[]

8. Receipt of payment of Euro [two hundred ninety one/eighty for three years] mandatory

FILLED UP ON 30 / 10 / 2002

APPLICANT's SIGNATURE

[Signed by Dr. Roberto Allaix]

CON'T YES/NO [NO]

[Ferrania S.p.A.]

PRESENT DEED TRUE COPY REQUEST YES/NO [YES]

PROVINCIAL OFFICE OF IND., COMM., HAND. OF [SAVONA]

Code [09]

FILING RECEIPT APPLICATION S.N. [SV2002A000054]

Reg. A

The year [two thousand two], the [thirty one] day, of the month of [October]

the above mentioned Applicant/s has/have submitted to me the present application consisting of [00] additional sheets for the grant of the above mentioned patent.

NOTES OF OFFICER [NONE]

Signed by the Filing Person

Stamp of the Office

Signed by the Officer

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE WITH MAIN DRAWING

APPLICATION S.N. [SV2002A000054] REG. A

PATENT []

FILING DATE [31]/[10]/[2002]

GRANTING DATE []/[]/[]

A. APPLICANT(S)

Name [FERRANIA S.p.A.]

Residence [viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona)]

D. TITLE

[Silver Halide Photographic Emulsion And Photographic Element Comprising It]

[]

[]

proposed class (sect./cl./sub-cl.) [G06C] group/subgroup []

L. ABSTRACT

The present invention relates to a silver halide emulsion which comprises silver halide tabular grains showing an average thickness lower than 0.15 μm , an average diameter of at least 1.20 μm and an average aspect ratio of at least 8:1 dispersed in a hydro-philic colloid mixture comprising from 10% to 30% by weight of dextran, from 20% to 40% by weight of a hydrogenated poly-saccharide having an average molecular weight equal to or lower than 10,000, and from 40% to 60% by weight of gelatin.

SV2002A000054
31 OCT 2002GENERAL SECRETARY
STAMP AND SIGNATURE

M. DRAWING



DESCRIPTION OF INDUSTRIAL INVENTION

in the name of FERRANIA S.p.A.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a silver halide photographic emulsion and to a silver halide photographic element. More particularly, the present invention relates to a silver halide photographic emulsion for use in a radiographic element having improved sensitometric results and covering power.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In recent years, there has been a strong demand for high sensitivity, low graininess and low fog in a silver halide photographic elements as well as for rapid processing in which development is accelerated. Recently, demands for photographic performance of a silver halide photographic light sensitive material become more severe. In particular, demands for not only basic performance such as high sensitivity, low fog and superior graininess but also other performance such as rapid processing, mechanical resistance and storage stability become stronger than those in the past.

In general, silver halide photographic light sensitive materials are subject to a variety of mechanical stresses. A photographic film is subject to mechanical stresses in the manufacturing process thereof, or bent or abraded when being transported in the automatic processor. As well known in the art, when mechanical stresses are applied to the silver halide photographic material, changes in photographic performance are produced, and a technique for enhancing resistance to these mechanical stresses has been desired. The silver halide emulsions presently employed in photographic elements are more sensitive to mechanical stresses during automatic

processing. There is the need to provide a photographic element having increased mechanical resistance without negatively affecting the sensitometric properties.

Several approaches have been attempted to solve this problem. Hardening of emulsion layers has been the more general approach described in a number of patent and patent applications, such as, for example, in US 5,529,892 and 5,302,505. Another approach relates to the introduction of an intermediate gelatin layer interposed between the support and the emulsion layer, as described, for example, in US 3,637,389.

Still another approach relates to the introduction of coating additives. For example, methods in which polymer latexes or plasticizers are included, methods in which the silver halide/gelatin ratio in the silver halide emulsion layer is reduced, and methods in which a lubricant or colloidal silica is added to the protective layer, are well known as means of improving the mechanical resistance of photographic elements. A description of useful coating additives can be found in Research Disclosure No. 38597, September 1996, "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Systems and Processing", Item IX.

US 5,374,509 describes a mixture of hydrophilic colloid, a branched polysaccharide, a polyacrylamide, a polyvinylidene chloride and a polyacrylate in a binder.

JP 08-0122956 describes a silver halide emulsion which contains a metal chelating agent (type tartaric acids, ethylene diamine tetraacetates, nitro triacetates, uramil diacetates) and a mono-, di- or poly-saccharide.

JP 55-098745, JP 55-098746, describes polysaccharides having glucose units as main chain and mannose, fucose and glucuronic acids as

side chain in photographic solution preparation for high speed coating and improved physical properties.

US 5,370,986 describes the use of polyhydroxyalkyl stabiliser compounds and a co-stabilising agent in silver chloride photographic element to prevent fog formation. The polyhydroxyalkyl stabiliser is a non-reducing oligosaccharide or its alkyl-substituted glycoside of formula $R-(CHOH)_n(CHOR_1)_m-Z$ with $n=3-7$, $m=0-7$, $R=R_1=H$ or 1-3C alkyl, $Z=COOR'$ or $CONR'R'$ and $R'=1-3C$ alkyl.

WO 95-02614, EP950,697, and EP 936,201 describe the preparation and use of hydrogenated polysaccharides for the preparation of mixtures with mineral binders, fillers and/or pigments.

EP 965,880 describes the use of hydrogenated polysaccharides in combination with an aryl compound having at least two hydroxyl groups to increase the speed to Dmin ratio of a light-sensitive silver halide element.

When using a low molecular weight polysaccharide mixed with dextran in a silver halide emulsion layer, it is advisable to use a lower amount of hardener, to allow the optimum swelling of the layer in the processing baths. In this way a high speed/Dmin ratio can be obtained as disclosed in EP Application 02/020800.5, filed on Sept. 17, 2002. A significant draw-back of this technique is that the swollen layer has to be further hardened in the processing chemicals, in order to avoid collapsing of developed silver coils during drying, bringing to lower Dmax as a consequence. For this reason the coating formulation described above is more suitable for materials which are processed in processing chemistries containing a hardener (typically glutaraldehyde or similar).

The present invention made clear that if the advantages of the coating formulation have to be achieved in materials which undergo completely hardener-free processing, for the sake of extending the use of the material universally, not only silver halide tabular crystals should have been used, but they also needed to be extremely thin, in order to get acceptable sensitometric properties in all processing conditions and chemistries.

SUMMARY OF THE INVENTION

The first aspect of the present invention relates to a silver halide emulsion which comprises silver halide tabular grains showing an average thickness lower than $0.15\text{ }\mu\text{m}$, an average diameter of at least $1.20\text{ }\mu\text{m}$ and an average aspect ratio of at least 8:1 dispersed in a hydrophilic colloid mixture comprising from 10% to 30% by weight of dextran, from 20% to 40% by weight of a hydrogenated polysaccharide having an average molecular weight equal to or lower than 10,000, and from 40% to 60% by weight of gelatin.

In another aspect, the present invention relates to a silver halide photographic element comprising a support, at least one silver halide emulsion layer coated on at least one side of said support, and at least one protective layer coated over said emulsion layer, said emulsion layer comprising the above described silver halide emulsion.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Accordingly, in one aspect the present invention relates to a silver halide emulsion which comprises silver halide tabular grains showing an average thickness lower than $0.15\text{ }\mu\text{m}$, an average diameter of at least $1.20\text{ }\mu\text{m}$ and an average aspect ratio of at least 8:1 dispersed in a hydrophilic colloid mixture comprising from 10% to 30% by weight of dextran, from 20% to 40% by weight of a hydrogenated polysaccharide having an average

molecular weight equal to or lower than 10,000, and from 40% to 60% by weight of gelatin.

Silver halide tabular grains contained in the silver halide emulsion of the present invention have an average diameter:thickness ratio (often referred to in the art as aspect ratio) of at least 8:1, preferably 8:1 to 50:1, more preferably 8:1 to 30:1, and most preferably 8:1 to 20:1. Average diameter of the silver halide tabular grains suitable for use in this invention preferably ranges from 1.20 to 5.00 μm , more preferably from 1.40 to 3.00 μm , and most preferably from 1.50 to 2.00 μm . The silver halide tabular grains suitable for use in this invention have a thickness of less than 0.15 μm , more preferably within 0.05 to 0.15 μm .

The silver halide tabular grain dimensions and characteristics described above can be readily ascertained by procedures well-known to those skilled in the art. The term "diameter" means the diameter of a circle having an area equal to the projected area of the grain. The term "thickness" means the distance between two substantially parallel main planes constituting the silver halide tabular grains. From the measure of diameter and thickness of each grain the diameter:thickness ratio of each grain can be calculated, and the diameter:thickness ratios of all tabular grains can be averaged to obtain their average diameter:thickness ratio. In practice, it is simpler to obtain the average diameter and the average thickness of the tabular grains and to calculate the average diameter:thickness ratio as the ratio of these two averages. Whatever the method used, the obtained values of average diameter:thickness ratio do not greatly differ.

The projected area of silver halide tabular grains in the emulsion of the present invention accounts for at least 50%, preferably at least 80% and more

preferably at least 90% of the projected area of all the silver halide grains of the emulsion.

The coefficient of diameter variation COVd of the tabular grains of the emulsion of the present invention is preferably higher than 30%, more preferably within the range of from 31% to 44%, and most preferably from 34% to 41%. The coefficient of thickness variation COVt of the tabular grains of the emulsion of the present invention is preferably lower than 30%, more preferably lower than 25%, and most preferably lower than 20%.

According to a preferred aspect of the present invention, the hydrophilic colloid mixture comprises from 15% to 25% by weight of dextran, from 25% to 35% by weight of a hydrogenated polysaccharide having an average molecular weight equal to or lower than 10,000, and from 45% to 55% by weight of gelatin.

Dextran is the generic name denoting many high molecular weight glucans predominantly composed of α -1 \rightarrow 6 bonds as derivatized from sucrose by *Leuconostoc mesenteroides* and other organisms. Dextran is commercially available in a range of average molecular weight of from 3,000 to 500,000. Preferred range of average molecular weight to be used in the practice of the present invention is comprised between 5,000 and 50,000, more preferably from 10,000 to 25,000. Dextran derivatives include (1) carboxyalkyl dextrans (such as carboxymethyl dextran), (2) dialkyl aminoalkyl dextrans (such as diethyl aminoethyl dextran), and (3) amino dextrans.

For the purposes of the present invention, dextran is typically added in an amount of from 5 to 100 grams per mole of silver, preferably in the range of from 10 to 80 grams per mole of silver, more preferably from 20 to 40 grams per mole of silver. Such amounts can be expressed in terms of grams

per square meter per side of the resulting silver halide radiographic element, wherein the amounts above correspond to an amount of from about 0.1 to 2.0, preferably in the range of from 0.2 to 1.6, more preferably from 0.4 to 0.8 grams per square meter per side, respectively.

Hydrogenated polysaccharides having a recurring unit comprising five or six carbon atoms are preferably used in the present invention. Preferred recurring units include, for example, adonitol, arbutol, xylitol, dulcitol, iditol, mannitol, sorbitol, and the like. The average molecular weight of the hydrogenated polysaccharide derivatives used in the present invention is equal to or lower than 10,000, preferably lower than 8,000, and most preferably in the range of from 6,000 to 1,000.

Hydrogenated polysaccharides are commercially available, for example, under the trade designation Polysorb, from Roquette, Lille, France. The preparation of hydrogenated polysaccharides usually starts from natural products (like starch, agar, tragacanth gum, xanthan gum, guar gum, and the like) by means of enzymatic processes (to reduce the average molecular weight) and of reducing processes (to saturate the molecule). Polysorb hydrogenated polysaccharides useful in the present invention are listed below together with their respective CAS registration number.

Commercial Name	CAS Registration Number
Polysorb AN 221-10/80	111092-73-0
Polysorb P	39317-78-7
Polysorb RA 1000	204866-68-2
Polysorb SI	134633-92-4
Polysorb 05/60	153130-95-1
Polysorb 70/12/12	167140-15-0
Polysorb 10B	25086-67-3
Polysorb 15/100	134688-45-2
Polysorb 2	60976-39-8
Polysorb 2-6	90955-13-8
Polysorb 30/100	78690-76-3
Polysorb 4	105287-50-1
Polysorb 40/100	78690-77-4
Polysorb 5	138726-47-3
Polysorb 6	125148-17-6
Polysorb 60/100	122525-49-9
Polysorb 80/55	77466-50-3
Polysorb 9	66593-04-2

For the purposes of the present invention, the hydrogenated polysaccharides described above is typically added in an amount of from 10 to 100 grams per mole of silver, preferably in the range of from 20 to 80 grams per mole of silver, more preferably from 40 to 60 grams per mole of silver. Such amounts can be expressed in terms of grams per square meter per side of the resulting silver halide radiographic element, wherein the amounts above

correspond to an amount of from 0.2 to 2.0, preferably in the range of from 0.4 to 1.6, more preferably from 0.8 to 1.2 grams per square meter per side, respectively.

Gelatin is a hydrophilic colloid derived from animal collagen. Any gelatin made from animal collagen can be used, but gelatin made from pig skin, cow skin or cow bone collagen is preferable. The kind of gelatin is not specifically limited, but several kinds of gelatins, such as, for example, lime-processed gelatin, acid processed gelatin, amino group inactivated gelatin (such as acetylated gelatin, phthaloylated gelatin, malenoylated gelatin, benzoylated gelatin, succinoylated gelatin, methyl urea gelatin, phenylcarbamoylated gelatin, and carboxy modified gelatin), or gelatin derivatives, such as, for example, gelatin derivatives disclosed in JP Patent Publications 38-4854/1962, 39-5514/1964, 40-12237/1965, 42-26345/1967 and 2-13595/1990, US Patents 2,525,753, 2,594,293, 2,614,928, 2,763,639, 3,118,766, 3,132,945, 3,186,846 and 3,312,553 and GB Patents 861,414 and 103,189 can be used singly or in combination. Preferably, gelatin derivatives include highly deionized gelatin, acetylated gelatin and phthalated gelatin.

For the purposes of the present invention, gelatin is typically added in an amount of from 30 to 200 grams per mole of silver, preferably in the range of from 50 to 150 grams per mole of silver, more preferably from 60 to 120 grams per mole of silver. Such amounts can be expressed in terms of grams per square meter per side of the resulting silver halide radiographic element, wherein the amounts above correspond to an amount of from about 0.6 to 3.6, preferably in the range of from 0.9 to 2.7, more preferably from 1.1 to 2.2 grams per square meter per side, respectively.

The silver halide emulsion of the present invention can be prepared either directly conducting the formation and growth of silver halide grains into the above described hydrophilic colloid mixture or, preferably, by first conducting the formation and growth of silver halide grains in gelatin and then adding the proper amounts of dextran and hydrogenated saccharide to get the silver halide emulsion of the present invention. In the latter case, the addition of dextran and hydrogenated saccharide can be done at any time before the coating of the silver halide emulsion. The term "any time before the coating" means after the emulsion-making step, before, during or after the chemical and optical sensitization step, or just before coating step. More preferably, the addition of dextran and hydrogenated saccharide is conducted just before coating step.

Silver halide emulsions according to the present invention can be prepared using conventional methods, including a single-jet method, a double-jet method, or a combination of these methods and can be ripened using, for instance, an ammonia method, a neutralization method, or an acid method. Parameters which may be adjusted to control grain growth include pH, pAg, temperature, shape and size of reaction vessel, and the reaction method (e.g., accelerated or constant flow rate precipitation, interrupted precipitation, ultrafiltration during precipitation, reverse mixing processes and combinations thereof). A silver halide solvent, such as ammonia, thioethers, thioureas, etc., may be used, if desired, for controlling grain size, grain structure, particle size distribution of the grains, and the grain-growth rate. Methods for preparing silver halide emulsions are generally known to those skilled in the art and can be found in references such as Trivelli and Smith, The Photographic Journal, Vol. LXXIX, May 1939, pp. 330-338, T.H. James, The Theory of The

Photographic Process, 4th Edition, Chapter 3, Chimie et Physique Photographique, P. Glafkides, Paul Montel (1967), Photographic Emulsion Chemistry, G. F. Duffin, The Focal Press (1966), Making and Coating Photographic Emulsions, V. L. Zelikman, The Focal Press (1966), in U.S. Pat. Nos. 2,222,264; 2,592,250; 3,650,757; 3,917,485; 3,790,387; 3,716,276; and 3,979,213; Research Disclosure, Sept. 1994, Item 36544 "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Systems and Processing."

In the present invention, commonly employed halogen compositions of the silver halide grains can be used. Typical silver halides include silver chloride, silver bromide, silver iodide, silver chloriodide, silver bromiodide, silver chlorobromiodide and the like. However, silver bromide and silver bromiodide are preferred silver halide compositions for silver halide tabular grains with silver bromiodide compositions containing less than 10 mol% silver iodide, preferably less than 5 mol% silver iodide, and more preferably less than 1.5% mol silver iodide. The halogen composition of individual grains may be homogeneous or heterogeneous.

The preparation process of a silver halide emulsion generally comprises a nucleation step, in which silver halide grain seeds are formed, followed by one or more growing steps, in which the grain seeds achieve their final dimension, and a washing step, in which all soluble salts are removed from the final emulsion. A ripening step is usually present between the nucleation and growing step and/or between the growing and the washing steps.

In the preparation of the silver halide emulsion of the present invention, an aqueous solution of a dispersing medium is put in a reaction vessel together with a bromide salt aqueous solution.

The dispersing medium initially present in the reaction vessel can be chosen among those conventionally employed in the silver halide emulsions. Preferred dispersion media include hydrophilic colloids, such as proteins, protein derivatives, cellulose derivatives (e.g. cellulose esters), gelatin (e.g. acid or alkali treated gelatin), gelatin derivatives (e.g. acetylated gelatin, phthalated gelatin and the like), polysaccharides (e.g. dextran), gum arabic, casein and the like. It is also common to employ said hydrophilic colloids in combination with synthetic polymeric binders and peptizers such as acrylamide and methacrylamide polymers, polymers of alkyl and sulfoalkyl acrylates and methacrylates, polyvinyl alcohol and its derivatives, polyvinyl lactams, polyamides, polyamines, polyvinyl acetates, and the like. The bromide salt is typically a water soluble salt of alkaline or alkaline earth metals, such as, for example, sodium bromide, potassium bromide, ammonium bromide, calcium bromide, or magnesium bromide.

The temperature of the reaction vessel content is preferably in the range of from 30°C to 80°C, more preferably from 40°C to 70°C. The pH of the starting solution ranges from 2 to 7, preferably from 3 to 6. The pBr of the starting solution ranges from 0 to 2, preferably from 0.5 to 1.5.

During the nucleation step (a), a soluble silver salt aqueous solution (usually a silver nitrate solution) and a soluble bromide salt aqueous solution (usually a sodium or potassium bromide solution) are added by double jet method to the reaction vessel at a constant flow rate ranging from 10 to 40 ml/min, preferably from 15 to 30 ml/min, by maintaining the temperature constant. During the nucleation step, the amount of silver nitrate added is lower than 5% by weight of total silver nitrate. According to the present invention, the term "total silver nitrate" means the amount of silver nitrate

employed during the overall emulsion making process, that is, from step (a) to (d). After at least 30% by weight of silver nitrate to be used during nucleation has been added, the addition of bromide solution is stopped, a proper amount of gelatine is added to the dispersing medium, and the nucleation step is terminated by single jet addition of silver nitrate solution, by increasing the temperature and the pBr.

At the end of the nucleation step, the addition of silver nitrate solution is stopped and the obtained silver halide grain seeds are subjected to the ripening step (b). The silver halide seeds are allowed to ripen at a temperature of from 30° to 80°C, preferably from 50° to 80°C, for a period of time ranging from 1 to 20 minutes, preferably from 5 to 15 minutes, in the presence of a silver halide solvent. The silver halide solvent is chosen amongst any conventionally known silver halide solvents, e.g., thiourea, ammonia, thioether, thiosulfate or thiocyanate. The concentration of the silver halide solvent into the reaction vessel after the addition can range from 0.002 to 0.3N, preferably from 0.02 to 0.2N. According to a preferred embodiment, the silver halide solvent is an ammonia aqueous solution. At the end of the ripening step, the pH of the reaction vessel content is adjusted to a value of from 4.5 to 6.5, preferably of about 6.

After that, the silver halide grain seeds are subjected to a growth step (c) by double jet addition of a silver nitrate aqueous solution and a halide salt aqueous solution at accelerated flow rate, with a linear ramp starting from within 10 to 50 ml/min and rising to within 40 to 120 ml/min. The halide salt aqueous solution added during this step can either comprise bromide ions or a mixture of bromide and iodide ions. The pBr of the reaction vessel content is kept under control at a value of from 1.0 to 2.0, preferably from 1.0 to 1.5.

During this growth step (c), the amount of silver nitrate added is from 55 to 90% by weight of the total silver nitrate.

The final step (d) is performed by a double jet addition of silver nitrate and halide salt aqueous solutions at a constant flow rate of from 20 to 70 ml/min. The halide salt aqueous solution added during this step can either comprise bromide ions or a mixture of bromide and iodide ions. During this step, the amount of silver nitrate added is from 10 to 40%, preferably from 25 to 35% by weight of total silver nitrate. During this step, the pBr is kept under control at a value of from 1.0 to 2.0, preferably from 1.0 to 1.5.

If during the growing step and/or the final step, a soluble iodide salt is added together with the bromide salt the amount of the iodide present in the final emulsion ranges from 0.01 to 10%mol, preferably from 0.05 to 5%mol based on the total halide content.

At the end of the final step (d), the tabular grains can optionally be further ripened for a period of time of from 1 to 20 minutes.

At the end of the silver halide grain formation, water soluble salts are removed from the emulsion by procedures known in the art. Suitable washing processes are those wherein the dispersing medium and soluble salts dissolved therein can be removed from the silver halide emulsion on a continuous basis, such as, for example, a combination of dialysis or electrodialysis for the removal of soluble salts or a combination of osmosis or reverse osmosis for the removal of the dispersing medium.

Among the known techniques for removing the dispersing medium and soluble salts while retaining silver halide grains in the remaining dispersion, ultrafiltration is a particularly advantageous washing process. Typically, an ultrafiltration unit comprising membranes of inert, non-ionic polymers is used

as a washing process. Since silver halide grains are large in comparison with the dispersing medium and the soluble salts or ions, silver halide grains are retained by the membranes while the dispersing medium and the soluble salts dissolved therein are removed.

Prior to use, silver halide grain emulsions are generally fully dispersed and subjected to any of the known methods for achieving a desired sensitivity. A wide description of methods and compounds useful in chemical and optical sensitization can be found in Research Disclosure No. 38597, September 1996, "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Systems and Processing", Items IV and 5.

Chemical sensitization is performed by adding chemical sensitizers and other additional compounds to the silver halide emulsion, followed by the so-called chemical ripening at high temperature for a predetermined period of time. Chemical sensitization can be performed by various chemical sensitizers such as gold, sulfur, reducing agents, platinum, selenium, sulfur plus gold, and the like. Silver halide tabular grains, after grain formation and desalting, are preferably chemically sensitized by at least one gold sensitizer and at least one sulfur sensitizer. During chemical sensitization other compounds can be added to improve the photographic performances of the resulting silver halide emulsion, such as, for example, antifoggants, stabilizers, optical sensitizers, supersensitizers, and the like.

Gold sensitization is performed by adding a gold sensitizer to the emulsion and stirring the emulsion at high temperature of preferably 40°C or more for a predetermined period of time. As a gold sensitizer, any gold compound which has an oxidation number of +1 or +3 and is normally used as gold sensitizer can be used. Preferred examples of gold sensitizers are

chloroauric acid, the salts thereof and gold complexes, such as those described in U.S. Pat. No. 2,399,083. Specific examples of gold sensitizers include chloroauric acid, potassium chloroaurate, auric trichloride, sodium aurithiosulfate, potassium aurithiocyanate, potassium iodoaurate, tetracyanoauric acid, 2-aurosulfobenzothiazole methochloride and ammonium aurothiocyanate.

Sulfur sensitization is performed by adding a sulfur sensitizer to the silver halide emulsion and stirring the emulsion at a high temperature of 40°C or more for a predetermined period of time. Useful examples of sulfur sensitizer include thiosulfonates, thiocyanates, sulfinates, thioethers, and elemental sulfur.

The amounts of the gold sensitizer and the sulfur sensitizer change in accordance with the various conditions, such as activity of the gold and sulfur sensitizer, type and size of silver halide grains, temperature, pH and time of chemical ripening. These amounts, however, are preferably from 1 to 20 mg of gold sensitizer per mole of silver, and from 1 to 100 mg of sulfur sensitizer per mole of silver. The temperature of chemical ripening is preferably 45°C or more, and more preferably 50°C to 80°C. The pAg and pH may take arbitrary values.

During chemical sensitization, addition times and order of gold sensitizer and sulfur sensitizer are not particularly limited. For example, gold and sulfur sensitizers can be added at the initial stage of chemical sensitization or at a later stage either simultaneously or at different times. Usually, gold and sulfur sensitizers are added to the silver halide emulsion by their solutions in water, in a water-miscible organic solvent, such as methanol, ethanol and acetone, or as a mixture thereof.

A stabilizer is preferably added at any time before the addition of the sulfur sensitizer. While not intending to be bound by any particular theory, it is believed that it acts as a digest stabilizer and a site director for the sulfur sensitizer. Preferably, the stabilizer is added before the addition of sulfur chemical sensitizer in an amount of from 1 to 500 milligrams per mole of silver, preferably, from 10 to 300 milligrams per mole of silver.

Specific examples of useful stabilizers include thiazole derivatives; benzothiazole derivatives; mercapto-substituted heterocyclic compounds (e.g., mercaptotetrazoles, mercaptotriazoles, mercaptodiazoles, mercaptopyrimidines, mercaptoazoles); azaindenes, (e.g., triazaindenes and tetrazaindenes); triazoles; tetrazoles; and sulfonic and sulfinic benzene derivatives. Azaindenes are preferably used, more preferably, tetraazaindenes.

A silver halide grain emulsion may be optically sensitized to a desired region of the visible spectrum. Suitable methods for spectral sensitization are known. For example, optical sensitization may be achieved by using an optical sensitizer, such as a cyanine dye, a merocyanine dye, complex cyanine and a merocyanine dye, an oxonol dye, a hemioxonol dye, a styryl dye and a streptocyanine dye, or a combination thereof. Useful optical sensitizers include cyanines derived from quinoline, pyridine, isoquinoline, benzindole, oxazole, thiazole, selenazole, imidazole. Particularly useful optical sensitizers are the dyes of the benzoxazole-, benzimidazole- and benzothiazole-carbocyanine type. Typically, the addition of the spectral sensitizer is performed after the completion of chemical sensitization. Alternatively, spectral sensitization can be performed concurrently with chemical sensitization, before chemical sensitization, or even prior to the completion of

silver halide precipitation. When the spectral sensitization is performed before the chemical sensitization, it is believed that the preferential absorption of spectral sensitizing dyes on the crystallographic faces of the tabular grains allows chemical sensitization to occur selectively at unlike crystallographic surfaces of the tabular grains. In a preferred embodiment, the spectral sensitizers produce J aggregates, if adsorbed on the surface of the silver halide grains, and a sharp absorption band (J-band) with a bathochromic shift with respect to the absorption maximum of the free dye in aqueous solution.

It is known in the art of radiographic photographic elements that the intensity of the sharp absorption band (J-band) shown by the spectral sensitizing dye absorbed on the surface of the light-sensitive silver halide grains will vary with the quantity of the specific dye chosen as well as the size and chemical composition of the grains. The maximum intensity of J-band has been obtained with silver halide grains having the above described sizes and the chemical compositions absorbed with J-band spectral sensitizing dyes in a concentration of from 25 to 100 percent or more of monolayer coverage of the total available surface area of the silver halide grains. Optimum dye concentration levels can be chosen in the range of 0.5 to 20 millimoles per mole of silver halide, preferably, in the range of 2 to 10 millimoles.

Spectral sensitizing dyes producing J aggregates are known in the art, such as described by F. M. Hamer, Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley and Sons, 1964, Chapter XVII and by T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th Edition, MacMillan, 1977, Chapter 8.

In a preferred form, J-band exhibiting dyes are cyanine dyes. Such dyes comprise two basic heterocyclic nuclei joined by a linkage of methine groups. The heterocyclic nuclei preferably include fused benzene rings to

enhance J aggregation. The heterocyclic nuclei are preferably quinolinium, benzoxazolium, benzothiazolium, benzoselenazolium, benzimidazolium, naphthoxazolium, naphthothiazolium and naphthoselenazolium quaternary salts.

Suitable cyanine dyes, which are joined by a methine linkage, include two basic heterocyclic nuclei, such as pyrrolidine, oxazoline, thiazoline, pyrrole, oxazole, thiazole, selenazole, tetrazole and pyridine and nuclei obtained by fusing an alicyclic hydrocarbon ring or an aromatic hydrocarbon ring to each of the above nuclei, such as indolenine, benzindolenine, indole, benzoxazole, naphthoxazole, benzothiazole, naphthothiazole, benzoselenazole, benzimidazole and quinoline. These nuclei can have substituent groups.

Suitable merocyanine dyes, which are joined by a methine linkage, include a basic heterocyclic nucleus of the type described above and an acid nucleus, such as a 5- or 6-membered heterocyclic nucleus derived from barbituric acid, 2-thiobarbituric acid, rhodanine, hydantoin, 2-thiohydantoin, 4-thiohydantoin, 2-pyrazolin-5-one, 2-isoxazolin-5-one, indan-1,3-dione, cyclohexane-1,3-dione, and isoquinolin-4-one.

The methine spectral sensitizing dyes are generally known in the art, such as those described in U.S. Pat. Nos. 2,503,776; 2,912,329; 3,148,187; 3,397,060; 3,573,916; and 3,822,136 and FR Pat. No. 1,118,778. Also their use in photographic emulsions is known, wherein they are used in optimum concentrations corresponding to desired values of sensitivity to fog ratios. Optimum or near optimum concentrations of spectral sensitizing dyes generally go from 10 to 500 mg per mole of silver, preferably, from 50 to 200, and more preferably, from 50 to 100.

Spectral sensitizing dyes can be used in combinations which result in supersensitization, i.e., spectral sensitization which is greater in a spectral region than that from any concentration of one dye alone or which would result from an additive effect of the dyes. Supersensitization can be obtained with selected combinations of spectral sensitizing dyes and other addenda, such as stabilizers and antifoggants, development accelerators and inhibitors, optical brighteners, surfactants and antistatic agents, as described by Gilman, Photographic Science and Engineering, 18, pp. 418-430, 1974 and in U.S. Pat. Nos. 2,933,390; 3,635,721; 3,743,510; 3,615,613; 3,615,641; 3,617,295; and 3,635,721.

Other additives can be added to the silver halide emulsion before or during coating, such as, stabilizers or antifoggants (i.e., azaindenes, triazoles, tetrazoles, imidazolium salts, polyhydroxy compounds and others); developing promoters (e.g., benzyl alcohol, polyoxyethylene type compounds, etc.); image stabilizers (i.e., compounds of the chromane, cumaran, bisphenol type, etc.); and lubricants (i.e., wax, higher fatty acids glycerides, higher alcohol esters of higher fatty acids, etc.). Also, coating aids, modifiers of the permeability in the processing liquids, defoaming agents, antistatic agents and matting agents may be used. Other useful additives are disclosed in Research Disclosure, Item 17643, December 1978 in Research Disclosure, Item 18431, August 1979, in Research Disclosure, Item 308119, Section IV, December 1989, and in Research Disclosure Item 36544, September 1994.

The silver halide emulsion is then coated on a support to form the photographic element of the present invention. Suitable supports include glass, paper, polyethylene-coated paper, metals, polymeric film such as cellulose nitrate, cellulose acetate, polystyrene, polyethylene terephthalate,

polyethylene, polypropylene and the like. A preferred support is polyethylene terephthalate.

Preferred light-sensitive silver halide photographic elements are radiographic light-sensitive elements employed in X-ray imaging comprising a silver halide emulsion layer(s) coated on both surfaces of a support. The silver halide emulsions are preferably coated on the support at a silver coverage in the range of 1.5 to 3 g/m² per side, more preferably of from 1.5 to 2.5 g/m² per side.

Usually, the radiographic light-sensitive elements are associated with intensifying screens so as to be exposed to radiation emitted by the screens. Preferable intensifying screens are made of relatively thick phosphor layers which transform the X-rays into more imaging-effective radiation such as light (e.g., visible light). In operation, the screens absorb a larger portion of X-rays than the light-sensitive elements do and are used to reduce the X-ray dose necessary to obtain a useful image. Intensifying screens absorbing more than 25% of the total X-radiation are preferably used. Depending on their chemical composition, the phosphors can emit radiation in the ultraviolet, blue, green or red region of the visible spectrum and the silver halide emulsions are sensitized to the wavelength region of the radiation emitted by the screens. Sensitization is performed by using spectral sensitizing dyes absorbed on the surface of the silver halide grains as described above.

Photographic elements of the present invention can include other layers and additives, such as subbing layers, surfactants, filter dyes, intermediate layers, protective layers, anti-halation layers, barrier layers, dye underlayers, development inhibiting compounds, speed-increasing agents, stabilizers, plasticizers, chemical sensitizers, UV absorbers and the like. Dye

underlayers are particularly useful to reduce the cross-over of the double coated silver halide photographic element. Reference to well-known dye underlayer can be found in U.S. Pat. Nos. 4,900,652; 4,855,221; 4,857,446; and 4,803,150. In a preferred embodiment, a dye underlayer is coated on at least one side of the support, more preferably, on both sides of the support, before the coating of at least two silver halide emulsion.

The silver halide photographic elements of the present invention are preferably forehardened. Typical examples of organic or inorganic hardeners include chrome salts (e.g., chrome alum, chromium acetate), aldehydes (e.g., formaldehyde and glutaraldehyde), carbamoyl pyridinium compounds (1-(N,N-Diethyl carbamoyl)-4-(2-sulfoethyl)pyridine), isocyanate compounds (hexamethylene diisocyanate), active halogen compounds (e.g., 2,4-dichloro-6-hydroxy-s-triazine), epoxy compounds (e.g., tetramethylene glycol diglycidylether), N-methylol derivatives (e.g., dimethylolurea, methyloldimethyl hydantoin), aziridines, mucohalogeno acids (e.g., mucochloric acid), active vinyl derivatives (e.g., vinylsulfonyl and hydroxy-substituted vinylsulfonyl derivatives) and the like. Other references to well known hardeners can be found in Research Disclosure, December 1989, Vol. 308, Item 308119, Section X, and Research Disclosure, September 1994, Vol. 365, Item 36544, Section II(b). The more useful hardeners have a quick action and migrate easily through the several layers of the photographic element during its coating. The hardener can be added to any layer of the photographic element of the present invention. The hardener is preferably added to the protective layer in an amount effective to fore-harden the resulting photographic element. Typical amounts of hardener added to the photographic element of the present invention are in the range of from 10 to 100 mg/m², the specific

and preferred amounts also depending on the chemical nature of the hardener.

A detailed description of photographic elements and of various layers and additives can be found in Research Disclosure 17643 December 1978, Research Disclosure 18431 August 1979, Research Disclosure 18716 November 1979, Research Disclosure 22534 January 1983, Research Disclosure 308119 December 1989, and Research Disclosure 36544, September, 1994.

The present invention will be now described in greater detail with reference to the following but not limiting examples. Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and spirit of this invention. It should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth herein.

All the amounts referred to in the following examples are relative to one mole of silver in the resulting silver halide emulsion, unless differently specified. All amounts are referred to one side.

EXAMPLES

Five silver bromide emulsions were prepared using a conventional double jet method. All emulsions contained one mole of silver. The emulsions were chemically and spectrally sensitized using conventional sulfur, gold, and palladium sensitizers plus a triethyl ammonium salt of 5,5'-dichloro-9-ethyl-3,3'-di-(3-sulfopropyl) oxacarbocyanine as spectral sensitization dye. The digest was performed for about 120 to 150 minutes at 60°C. The emulsions were successively stabilized with 200 mg of potassium iodide and 1366 mg of 5-methyl-7-hydroxy-2-3-4-triazolindolizine (4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-

tetraazaindene) before chilling and kept in cold storage until needed for coating. The following Table 1 summarizes the grain characteristics and gelatin content of the resulting emulsions at the end of sensitization step.

TABLE 1

Emulsion	Average Diameter	Average Thickness	COVd	Gelatin (g)
A	1.20	0.22	40	58.0
B	1.80	0.11	37	67.0
C	1.80	0.11	37	67.0
D	1.80	0.11	37	67.0
E	1.80	0.11	37	67.0

The sensitized silver bromide emulsions were melted at 45°C and subjected to coating finals. As coating auxiliaries were added 1.37 g of calcium nitrate, 50 mg of azodicarboxylic dimorpholide, 19.87 g of polyethylacrylate (in dispersion at 30% in water), 260 mg of Colanyl blue and 53 mg of Flexonyl violet as chromatic correctors, the amount of gelatin reported in Table 2, the amount of dextran (CAS No. 9004-54-0) reported in Table 2, and the amount of hydrogenated polysaccharide commercially available under the trade designation Polysorb 70/12/12 (CAS No. 167140-15-0), from Roquette Frères, Lille, France reported in Table 2. Finally, the pH was corrected to 6.5.

The resulting silver bromide emulsions A to E were immediately coated on the two sides of blue 7 mil polyester base with a conventional antistatic protective layer to give radiographic films 1 to 5. The protective layer was based on gelatin (1.19 g/m²) and contained surfactants (11 mg/m² of Niaproof, the trade name of an anionic surfactant of the alkane sulfate type, 42 mg/m²

of Zonyl FSN100, the trade name of a non-ionic perfluoroalkylpolyoxyethylene surfactant, and 12 mg/m² of lauric acid diethanolamide), matting agents (75 mg/m² of polymethylmethacrylate particles), and an amount of hardening agent (1,3-bisvinylsulfonyl-2-propanol) as reported in Table 2. The resulting covering weight was adjusted around about two grams of silver per square meter.

Table 2

Film	Emulsion	Polysorb (g)	Dextran (g)	Gelatin (g)	Hardener (mg/m ²)
1	A	57.3	36.0	9.0	19
2	B	5.2	72.0	9.0	61
3	C	57.3	36.0	9.0	32
4	D	5.2	72.0	9.0	61
5	E	57.3	36.0	18.0	61

The following Table 3 summarizes the percentages of Polysorb, dextran and gelatin in the emulsion layer of the resulting radiographic films.

Table 3

Film	Polysorb %	Dextran %	Gelatin %
1	35.0	22.5	42.5
2	3.4	47.0	49.6
3	33.8	21.2	45.0
4	3.4	47.0	49.6
5	32.0	20.0	48.0

The fresh film samples were kept 3 days at 38°C before being subjected to X-ray exposure using an X-ray tube at 70 KVp and 160

Milliampere for 0.1 second with two green emitting screens commercially available under the trade designation LifeRay Medium Screen manufactured by Ferrania S.p.A., Italy.

The exposed films were processed through a 90 second dry to dry process in a automatic processor XP-515 (manufactured by Ferrania S.p.A., Italy) with commercially available processing chemistry (LifeRay XAD-3 developer and Liferay XAF-3 fixer, both from Ferrania S.p.A., Italy or Kodak RP X-Omat developer and fixer).

The sensitometric results and covering power are reported in the following Table 4, wherein, under the "RP" columns are reported the values obtained by using the above mentioned Kodak RP chemistry, and under the "APS" columns are reported the values obtained by using the above mentioned LifeRay chemistry. The Kodak RP chemistry comprises a hardener, the LifeRay chemistry is hardener-free.

Table 4

Film	D.min	D.max		Speed		Shoulder Contrast		Covering Power	
		RP	APS	RP	APS	RP	APS	RP	APS
1 (C)	0.240	3.53	3.21	2.46	2.45	3.25	2.96	0.87	0.80
2 (C)	0.260	3.97	3.70	2.48	2.50	3.85	3.32	1.09	1.01
3 (I)	0.260	3.71	3.44	2.54	2.56	3.50	2.88	1.02	0.95
4 (C)	0.260	3.85	3.80	2.49	2.48	3.90	3.40	1.02	0.99
5 (I)	0.250	3.70	3.54	2.53	2.52	3.40	3.24	0.95	0.91

Comparison radiographic films showed a low speed value (samples 1, 2 and 4), a bad covering power (sample 1), and a strong decrease of maximum density (Dmax) in LifeRay chemistry (sample 1). Radiographic films

of the present invention, comprising the thin tabular grains and the coating formulation described above, showed the best results in terms of speed, with a still good covering power and a more limited decrease of Dmax in LifeRay chemistry.

**Silver Halide Photographic Emulsion and Photographic Element
Comprising It**

CLAIMS

1. A silver halide emulsion which comprises silver halide tabular grains showing an average thickness lower than $0.15\text{ }\mu\text{m}$, an average diameter of at least $1.20\text{ }\mu\text{m}$ and an average aspect ratio of at least 8:1 dispersed in a hydrophilic colloid mixture comprising from 10% to 30% by weight of dextran, from 20% to 40% by weight of a hydrogenated polysaccharide having an average molecular weight equal to or lower than 10,000, and from 40% to 60% by weight of gelatin.

2. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises from 15% to 25% by weight of said dextran, from 25% to 35% by weight of said hydrogenated polysaccharide, and from 45% to 55% by weight of said gelatin.

3. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises an amount of said dextran of from 5 to 100 grams per mole of silver, an amount of said hydrogenated polysaccharide of from 10 to 100 grams per mole of silver, and an amount of said gelatin of from 30 to 200 grams per mole of silver.

4. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises an amount of said dextran of from 10 to 80 grams per mole of silver, an amount of said hydrogenated polysaccharide of from 20 to 80 grams per mole of silver, and an amount of said gelatin of from 50 to 150 grams per mole of silver.

5. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises an amount of said dextran of from 20 to 40 grams per mole of silver, an amount of said hydrogenated polysaccharide of from 40 to 60 grams per mole of silver, and an amount of said gelatin of from 60 to 120 grams per mole of silver.

6. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said tabular grains have an average thickness within the range of from 0.05 to 0.15 μm .

7. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said tabular grains have an average diameter of at least 1.40 μm .

8. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said tabular grains have an average aspect ratio of from 8:1 to 50:1.

9. The silver halide emulsion of claim 1, characterized in that said tabular grains show a coefficient of diameter variation COVd higher than 30% and a coefficient of thickness variation COVt lower than 25%.

10. A silver halide photographic element comprising a support, at least one silver halide emulsion layer coated on at least one side of said support, and at least one protective layer coated over said emulsion layer, said emulsion layer comprising a silver halide emulsion which comprises silver halide tabular grains showing an average thickness lower than 0.15 μm , an average diameter of at least 1.20 μm and an average aspect ratio of at least 8:1 dispersed in a hydrophilic colloid mixture comprising from 10% to 30% by weight of dextran, from 20% to 40% by weight of a hydrogenated polysaccharide having an average molecular weight equal to or lower than 10,000, and from 40% to 60% by weight of gelatin.

11. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises from 15% to 25% by weight of said dextran, from 25% to 35% by weight of said hydrogenated polysaccharide, and from 45% to 55% by weight of said gelatin.

12. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises a dextran amount of from 5 to 100 grams per mole of silver, a hydrogenated polysaccharide amount of from 10 to 100 grams per mole of silver, and a gelatin amount of from 30 to 200 grams per mole of silver.

13. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises a dextran amount of from 10 to 80 grams per mole of silver, a hydrogenated polysaccharide amount of from 20 to 80 grams per mole of silver, and a gelatin amount of from 50 to 150 grams per mole of silver.

14. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said hydrophilic colloid mixture comprises a dextran amount of from 20 to 40 grams per mole of silver, a hydrogenated polysaccharide amount of from 40 to 60 grams per mole of silver, and a gelatin amount of from 60 to 120 grams per mole of silver.

15. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said tabular grains have an average thickness within the range of from 0.05 to 0.15 μm .

16. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said tabular grains have an average diameter of at least 1.40 μm .

17. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said tabular grains have an average aspect ratio of from 8:1 to 50:1.

18. The silver halide photographic element of claim 10, characterized in that said tabular grains show a coefficient of diameter variation COVd higher than 30% and a coefficient of thickness variation COVt lower than 25%.

Ferrania (Savona), 31 October 2002

FERRANIA S.p.A.

Signed by Dr. Roberto Allaix

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FERRANIA S.p.A. SP
 Residenza CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona) codice 01234200093

2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Roberto Allaix cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza c/o Ferrania S.p.A. - Intellectual Property Department
 viale della Libertà n. 57 città CAIRO M.TTE/FERRANIA cap 17014 (prov) SV

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario v. sopra

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/scl) G06C gruppo/sottogruppo ☐ /Emulsione fotografica agli alogenuri d'argento ed elemento fotografico che la comprendeANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA DATA ☐ / ☐ / ☐ N. PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) Luca CERUTI 3) _____
 2) Simona FAVA 4) _____

F. PRIORITA' Nazione o Tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato
 organizzazione S/R

1) _____ ☐ / ☐ /
 2) _____ ☐ / ☐ /

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

____ / ____ / ____
 ____ / ____ / ____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV	X	n. pag	n. tav	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio: 1 esemplare)
Doc. 1)	2	PROV	X	37		riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio: 1 esemplare)
Doc. 2)		PROV				disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	0	RIS				lettera di incarico, procura o riferimento a procura generale
Doc. 4)	1	RIS				designazione inventore
Doc. 5)	0	RIS				documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0	RIS				autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0					nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° protocollo

____ / ____ / ____
 ____ / ____ / ____

Confronta singole priorità

____ / ____ / ____

8) attestati di versamento, totale euro DUECENTONOVANTUNO/80 PER 3 ANNI obbligatorioCOMPILATO IL 30 / 10 / 2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

CONTINUA (SI/NO)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO)

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO AGRICOLTURA DI SAVONA codice 09VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA SV2002A000054 Reg. AL'anno DUEMILADUE, il giorno TRENTUNO del mese di OTTOBREIl (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 0 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartato.ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE NESSUNA

IL DEPOSITANTE

Firmo dell'ufficiale

L'UFFICIALE ROGANTE



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. SV2002 A 000054



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **23 SET. 2003**

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

REG.A

DATA DI RILASCIO / /

viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona)

(gruppo/sootogruppo)

COPIES OF THE REPORTS OF THE
COMMISSIONER OF THE GENERAL LAND OFFICE
TO THE SECRETARY OF THE INTERIOR
FOR THE YEARS 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 25

A black and white photograph of a 1933 Italian postage stamp. The stamp is rectangular with a decorative border and features a detailed illustration of the Colosseum in Rome. Above the illustration, the text "MARCA DA BOLLO" is visible. Below the illustration, the year "1933" and the word "LIRE" are printed. The stamp is partially obscured by a large, circular postmark. The postmark contains the text "ROMA" at the top, "1933" in the center, and "D.C." at the bottom. The words "NUOVO DUSTRIA" and "NUOVO DUSTRIA" are also visible on the left and right sides of the postmark.

31 OTT. 2002²
SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

[Handwritten signature]



DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome Ferrania S.p.A.

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad una emulsione fotografica agli alogenuri d'argento e ad un elemento fotografico agli alogenuri d'argento. Più in particolare, la presente invenzione riguarda un'emulsione fotografica agli alogenuri d'argento, da usare in un elemento radiografico, avente migliori risultati sensitometrici e potere coprente.

STATO DELLA TECNICA

In questi recenti anni vi è stata una forte richiesta di alta sensibilità, bassa grana e basso velo in elementi fotografici agli alogenuri d'argento, nonché di trattamenti rapidi in cui lo sviluppo sia accelerato. Recentemente, le richieste delle prestazioni fotografiche di un elemento sensibile alla luce è diventata ancora più forte. In particolare, sono diventate più forti che nel passato le richieste non solo delle prestazioni base come alta sensibilità, basso velo e grana migliore, ma anche di altre prestazioni quali trattamento rapido, resistenza meccanica e stabilità durante la conservazione.

[Handwritten initials]

In genere, i materiali fotografici agli alogenuri d'argento fotosensibili sono soggetti a svariate sollecitazioni meccaniche. Un film fotografico è soggetto a sollecitazioni meccaniche mentre è in produzione, oppure a piegature o abrasioni quando viene trasportato nelle macchine sviluppatrici automatiche. Come noto nell'arte, se sul materiale fotografico agli alogenuri d'argento vengono applicate sollecitazioni meccaniche, si producono cambiamenti nelle prestazioni fotografiche, per cui è richiesta

31 OTT. 2002 ³

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



una tecnica per migliorare la resistenza del materiale stesso a queste sollecitazioni meccaniche. Le emulsioni agli alogenuri d'argento attualmente impiegate negli elementi fotografici sono più sensibili alle sollecitazioni meccaniche durante il trattamento automatico. C'è quindi bisogno di un elemento fotografico che abbia una migliore resistenza meccanica, senza per questo avere effetti negativi sulle proprietà sensitometriche.

Per risolvere questo problema sono stati tentati svariati approcci. L'approccio più generale è stato quello di indurire gli strati di emulsioni, come descritto in numerosi brevetti e domande di brevetto, quali ad esempio in US 5.529.892 e 5.302.505. Un altro approccio consiste nell'introdurre uno strato intermedio di gelatina fra il supporto e lo strato di emulsione, come descritto per esempio nel brevetto US 3.637.389.

Ancora un altro approccio si riferisce all'introduzione di additivi di stesa. Per esempio, metodi che includono l'uso di lattici polimerici o plastificanti, metodi in cui nello strato di emulsione agli alogenuri d'argento è ridotto il rapporto alogenuro d'argento - gelatina e metodi in cui allo strato protettivo viene aggiunto un lubrificante o silice colloidale sono ben noti come mezzi per migliorare la resistenza meccanica degli elementi fotografici. Una descrizione di additivi di stesa utili si può trovare nella Research Disclosure n. 38597, settembre 1996, "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Systems and Processing", par. IX.

A handwritten signature or mark, possibly initials, located on the right side of the page.

31 OTT. 2002 4

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

[Signature]

Il brevetto US 5.374.509 descrive una miscela di colloide idrofilo, un polisaccaride ramificato, una poliacrilammide, un polivinilidencloruro ed un poliacrilato in un legante.

Il brevetto JP 08-0122956 descrive un'emulsione agli alogenuri d'argento che contiene un agente chelante per metalli (tipo acido tartarico, tetraacetato di etilendiammina, nitrotriacetato, uramildiacetato) ed un mono-, di- o poli-saccaride.

I brevetti JP 55-098745 e 55-098746 descrivono polisaccaridi aventi unità di glucosio come catena principale e mannosio, fucosio ed acidi glucuronici come catena laterale in soluzioni fotografiche per stese ad alta velocità e migliori proprietà fisiche.

US 5.370.986 descrive l'uso di composti stabilizzatori polidrossialchilici e di un agente costabilizzante in elementi fotografici al cloruro d'argento per prevenire la formazione di velo. Lo stabilizzatore polidrossialchilico è un oligosaccaride non riducente o il suo glucoside alchil-sostituito di formula $R-(CHOH)_n(CHOR_1)_m-Z$ con $n=3-7$, $m=0-7$, $R=R_1=H$ o alchile da 1-3C, $Z=COOR'$ o $CONR'R'$ e $R'=alchile$ da 1-3C.

WO 95-02614, EP 950.697 e EP 936.201 descrivono la preparazione e l'uso di polisaccaridi idrogenati per la preparazione di miscele con leganti minerali, riempitivi e/o pigmenti.

Il brevetto EP 965.880 descrive l'uso di polisaccaridi idrogenati in combinazione con un composto arilico avente almeno due gruppi ossidrilici per aumentare il rapporto sensibilità - Dmin di un elemento agli alogenuri d'argento fotosensibili.



[Signature]

31 OTT. 2002 5

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

[Signature]

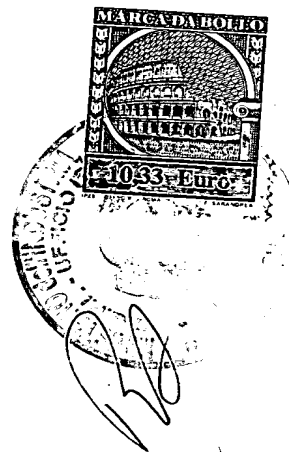
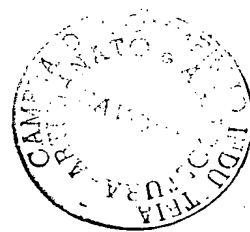
[Signature]

Quando nello strato di emulsione agli alogenuri d'argento viene usato un polisaccaride a basso peso molecolare mescolato con destrano, è raccomandabile usare una bassa quantità di induritore per permettere il rigonfiamento ottimale dello strato nei bagni di trattamento. In questo modo può essere ottenuto un elevato valore del rapporto sensibilità/densità minima come descritto nella domanda EP 02/020800.5, depositata il 17 Settembre 2002. Uno svantaggio significativo di questa tecnica consiste nel fatto che lo strato rigonfiato deve ulteriormente essere indurito nella chimica di trattamento per evitare il collasso delle matasse d'argento sviluppato durante l'asciugamento, ottenendo come conseguenza una densità massima inferiore. Per questa ragione, la suddetta formulazione di stesa è più adatta per materiali che sono trattati in chimiche di trattamento contenenti un induritore (normalmente glutaraldeide o similari).

La presente invenzione rese evidente che se si volevano raggiungere i vantaggi della suddetta formulazione di stesa in materiali che subivano un trattamento completamente privo di induritore, non solo si sarebbero dovuti usare cristalli tabulari agli alogenuri d'argento, ma questi avrebbero anche dovuto essere estremamente fini per ottenere proprietà sensitometriche accettabili in tutte le condizioni e chimiche di trattamento.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Il primo aspetto della presente invenzione si riferisce ad un'emulsione agli alogenuri d'argento che comprende granuli tabulari di alogenuro d'argento che esibiscono uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm ed un rapporto di aspetto medio di almeno 8:1 dispersi in una miscela colloidale idrofila



10/11/2002 6

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



comprendente dal 10% al 30% in peso di destrano, dal 20% al 40% in peso di un polisaccaride idrogenato avente un peso molecolare medio pari o inferiore a 10.000 e dal 40% al 60% in peso di gelatina.

In un altro aspetto, la presente invenzione riguarda un elemento fotografico agli alogenuri d'argento che comprende un supporto, almeno uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento steso su almeno una faccia di detto supporto, ed almeno uno strato protettivo steso su detto strato di emulsione, detto strato di emulsione comprendente la suddetta emulsione agli alogenuri d'argento.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Di conseguenza, in un aspetto la presente invenzione si riferisce ad un'emulsione agli alogenuri d'argento che comprende granuli tabulari di alogenuro d'argento che esibiscono uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm ed un rapporto di aspetto medio di almeno 8:1 dispersi in una miscela colloidale idrofila comprendente dal 10% al 30% in peso di destrano, dal 20% al 40% in peso di un polisaccaride idrogenato avente un peso molecolare medio pari o inferiore a 10.000 e dal 40% al 60% in peso di gelatina.

I granuli tabulari agli alogenuri d'argento contenuti nell'emulsione della presente invenzione hanno un rapporto diametro-spessore medio (spesso chiamato nell'arte rapporto d'aspetto) di almeno 8:1, preferibilmente da 8:1 a 50:1, più preferibilmente da 8:1 a 30:1 e ancora più preferibilmente da 8:1 a 20:1. Il diametro medio dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento adatti all'uso nella presente invenzione preferibilmente va da 1,20 a 5,00 μm , più preferibilmente da 1,40 a 3,00

RP

31 OTT. 2002

7

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Leone

Emm.

SV 2002 A 000054

μm , e ancor più preferibilmente da 1,50 a 2,00 μm . I granuli tabulari agli alogenuri d'argento adatti all'uso nella presente invenzione hanno uno spessore inferiore a 0,15 μm , più preferibilmente fra 0,05 e 0,15 μm .

Le dimensioni e le caratteristiche dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento descritte sopra possono essere facilmente accertate con procedure ben note agli esperti del ramo. Il termine "diametro" significa il diametro di un cerchio avente area pari all'area proiettata del granulo. Il termine "spessore" significa la distanza fra i due piani principali sostanzialmente paralleli che costituiscono i granuli tabulari agli alogenuri d'argento. Dalla misurazione del diametro e dello spessore di ogni granulo si può calcolare il rapporto diametro-spessore di ogni granulo e dai rapporti diametro-spessore di tutti i granuli si può calcolare la media per ottenere il loro rapporto diametro-spessore medio. In pratica, è più semplice calcolare il diametro medio e lo spessore medio dei granuli tabulari e calcolare il rapporto medio diametro-spessore come il rapporto di questi due valori medi. Qualunque metodo di calcolo si usi, i valori ottenuti del rapporto medio diametro-spessore non sono molto diversi.

L'area proiettata dei granuli tabulari agli alogenuri d'argento nell'emulsione della presente invenzione occupa almeno il 50%, preferibilmente almeno l'80% e più preferibilmente almeno il 90% dell'area proiettata di tutti i granuli agli alogenuri d'argento dell'emulsione.

Il coefficiente di variazione dei diametri COVd dei granuli tabulari dell'emulsione della presente invenzione è preferibilmente superiore al 30%, più preferibilmente entro l'intervallo dal 31% al 44%, a ancor più



DD

31 OTT. 2002

8

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

[Signature]

preferibilmente dal 34% al 41%. Il coefficiente di variazione degli spessori COVt dei granuli tabulari dell'emulsione della presente invenzione è preferibilmente inferiore al 30%, più preferibilmente inferiore al 25%, e ancor più preferibilmente inferiore al 20%.



Secondo un aspetto preferito della presente invenzione, la miscela colloidale idrofila comprende dal 15% al 25% in peso di destrano, dal 25% al 35% in peso di un polisaccaride idrogenato avente un peso molecolare medio pari o inferiore a 10.000 e dal 45% al 55% in peso di gelatina.

Destrano è il nome generico che denota glucani ad alto peso molecolare principalmente composti di legami alfa-1→6 fatti derivare dal sucrosio da *Leuconostoc mesenteroides* ed altri organismi. Il destrano è disponibile in commercio in una serie di pesi molecolari medi che vanno da 3.000 a 500.000. Intervalli preferiti di pesi molecolari medi da prendere in considerazione nella pratica della presente invenzione vanno da 5.000 a 50.000, più preferibilmente da 10.000 a 25.000. Derivati del destrano comprendono (1) carbossialchildestrani (come carbossimetildestrano), (2) dialchilamminoalchildestrani (come dietilamminoetildestrano), e (3) amminodestrani.

[Signature]

Ai fini della presente invenzione, il destrano è aggiunto tipicamente in quantità da 5 a 100 grammi per mole d'argento, preferibilmente in un intervallo da 10 a 80 grammi per mole d'argento, più preferibilmente da 20 a 40 grammi per mole d'argento. Tali quantità possono essere espresse in termini di grammi per metro quadrato per lato del risultante elemento radiografico agli alogenuri d'argento, per cui le suddette quantità

31 OTT. 2002 9

SV 2002 A 000054

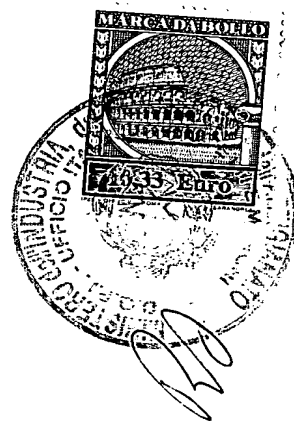
IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cantino

[Signature]

corrispondono rispettivamente ad una quantità da circa 0,1 a 2,0, preferibilmente ad un intervallo da 0,2 a 1,6, più preferibilmente da 0,4 a 0,8 grammi per metro quadrato per lato.

Sono preferibilmente usati nella presente invenzione polisaccaridi idrogenati aventi un'unità ricorrente che comprende cinque o sei atomi di carbonio. Unità ricorrenti preferite comprendono, per esempio, adonitolo, arbitolo, xilitolo, dulcitol, iditol, mannitol, sorbitolo, e simili. Il peso molecolare medio dei derivati di polisaccaride idrogenato usati nella presente invenzione è uguale o inferiore a 10.000, preferibilmente inferiore a 8.000 e ancora più preferibilmente è compreso nell'intervallo da 6.000 a 1.000.

Polisaccaridi idrogenati sono disponibili in commercio per esempio sotto il nome commerciale Polysorb dalla Roquette, Lille, Francia. La preparazione di polisaccaridi idrogenati di solito parte dai prodotti naturali (quali, amido, agar, gomma adragante, gomma xantànica, gomma di guar, e simili) tramite processi enzimatici (per ridurre il peso molecolare medio) e processi di riduzione (per saturare la molecola). Polisaccaridi idrogenati Polysorb utili nella presente invenzione sono elencati qui di seguito insieme al loro numero di registrazione CAS.



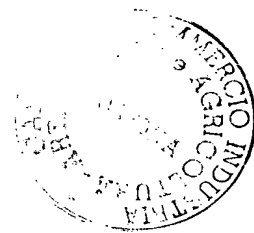
31 OTT. 2002

10

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE

Dr.ssa Anna Rosa Grassano



Nome commerciale	Numero di registrazione CAS
Polysorb AN 221-10/80	111092-73-0
Polysorb P	39317-78-7
Polysorb RA 1000	204866-68-2
Polysorb SI	134633-92-4
Polysorb 05/60	153130-95-1
Polysorb 70/12/12	167140-15-0
Polysorb 10B	25086-67-3
Polysorb 15/100	134688-45-2
Polysorb 2	60976-39-8
Polysorb 2-6	90955-13-8
Polysorb 30/100	78690-76-3
Polysorb 4	105287-50-1
Polysorb 40/100	78690-77-4
Polysorb 5	138726-47-3
Polysorb 6	125148-17-6
Polysorb 60/100	122525-49-9
Polysorb 80/55	77466-50-3
Polysorb 9	66593-04-2

Ai fini della presente invenzione, i polisaccaridi idrogenati descritti sopra sono tipicamente aggiunti in quantità da 10 a 100 grammi per mole d'argento, preferibilmente nell'intervallo da 20 a 80 grammi per mole

31 OTT 1962

11

SV 1962 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

leone

Enam



d'argento, più preferibilmente da 40 a 60 grammi per mole di argento. Queste quantità possono essere espresse in termini di grammi per metro quadrato per lato del risultante elemento radiografico agli alogenuri d'argento, per cui le suddette quantità corrispondono rispettivamente a quantità da 0,2 a 2,0, preferibilmente ad un intervallo da 0,4 a 1,6, più preferibilmente da 0,8 a 1,2 grammi per metro quadrato per lato.

La gelatina è un colloide idrofilo derivato dal collagene animale. Può essere usata qualsiasi gelatina derivata da collagene animale, ma è preferibile la gelatina derivata da collagene di pelle di maiale, di pelle di mucca o di ossa di mucca. Il tipo di gelatina non è limitato in modo specifico, ma possono essere usati, da soli o in combinazione, diversi tipi di gelatina, quali, per esempio, gelatina trattata con calce, gelatina trattata con acidi, gelatina con gruppi ammino disattivati (come la gelatina acetilata, ftaloilata, malenoilata, benzoilata, succinoilata, di metilurea, fenilcarbamoilata e gelatina carbossi-modificata), oppure derivati della gelatina, quali, per esempio, quelli descritti nei brevetti pubblicati JP 38-4854/1962, 39-5514/1954, 40-12237/1965, 42-26345/1967 e 2-13595/1990, nei brevetti US 2.525.753, 2.594.293, 2.614.928, 2.763.639, 3.118.766, 3.132.945, 3.186.846 e 3.312.553 e GB 861.414 e 103.189. I derivati della gelatina preferibilmente comprendono gelatina altamente deionizzata, gelatina acetilata e gelatina ftalata.

PD

Ai fini della presente invenzione, la gelatina è tipicamente aggiunta in quantità da 30 a 200 grammi per mole d'argento, preferibilmente nell'intervallo da 50 a 150 grammi per mole d'argento, più preferibilmente da 60 a 120 grammi per mole d'argento. Queste quantità possono essere

31 OTT. 2002

12

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

[Signature]



esprese in termini di grammi per metro quadrato per lato del risultante elemento radiografico agli alogenuri d'argento, per cui le quantità suddette corrispondono rispettivamente a quantità da circa 0,6 a 3,6, preferibilmente nell'intervallo da 0,9 a 2,7, più preferibilmente da 1,1 a 2,2 grammi per metro quadrato per lato.

L'emulsione agli alogenuri d'argento della presente invenzione può essere preparata o conducendo direttamente la formazione e crescita dei cristalli di alogenuro di argento nella suddetta miscela di colloide idrofilo o, preferibilmente, conducendo la formazione e crescita dei cristalli di alogenuro di argento in gelatina e quindi aggiungere la quantità opportuna di destrano e saccaride idrogenato per ottenere l'emulsione agli alogenuri d'argento della presente invenzione. In quest'ultimo caso, l'aggiunta di destrano e saccaride idrogenato può essere effettuata in qualsiasi momento precedente la stesa dell'emulsione di alogenuro d'argento. Il termine "qualsiasi momento precedente la stesa" significa dopo la fabbricazione dell'emulsione, prima, durante o dopo la sensibilizzazione chimica ed ottica, o appena prima della stesa. Più preferibilmente, l'aggiunta di destrano e saccaride idrogenato viene effettuata appena prima della stesa.

[Signature]

Emulsioni agli alogenuri d'argento secondo la presente invenzione possono essere preparate usando metodi convenzionali, comprendenti un metodo a getto singolo, a getto doppio, o una combinazione di questi metodi e possono essere maturate usando per esempio un metodo all'ammoniaca, a neutralizzazione, o agli acidi. I parametri che possono essere regolati per controllare la crescita dei granuli comprendono il pH, il pAg, la temperatura, la forma e le dimensioni del recipiente di reazione ed

31 OTT.2002 13

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Leone Ennen



il metodo seguito nella reazione (per es., precipitazione a velocità di flusso accelerata o costante, precipitazione interrotta, ultrafiltrazione durante la precipitazione, procedimenti di miscelazione inversa e loro combinazioni).

Se si desidera si può usare un solvente per l'alogenuro d'argento, come ammoniacca, tioeteri, tiouree, ecc., per controllare le dimensioni e la struttura del granulo, la distribuzione delle dimensioni delle particelle dei granuli e la velocità di crescita del granulo. I metodi per preparare le emulsioni agli alogenuri d'argento sono in genere noti agli esperti del ramo e si possono trovare nella letteratura, come Trivelli e Smith, The Photographic Journal, Vol. LXXIX, Maggio 1939, pp. 330-338, T.H. James, The Theory of The Photographic Process, 4ª edizione, cap. 3, Chimie et Physique Photographique, P. Glafkides, Paul Montel (1967), Photographic Emulsion Chemistry, G.F. Duffin, The Focal Press (1966), Making and Coating Photographic Emulsions, V.L. Zelikman, The Focal Press (1966); nei brevetti US 2.222.264, 2.592.250, 3.650.757, 3.917.485, 3.790.387, 3.716.276 e 3.979.213; nella Research Disclosure Sett. 1994, par. 36544 "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Systems and processing".



Nella presente invenzione, per i granuli di alogenuro d'argento si possono usare le comuni composizioni di alogeno. Alogenuri d'argento tipici comprendono cloruro d'argento, bromuro d'argento, ioduro d'argento, clorioduro d'argento, bromioduro d'argento, clorobromioduro d'argento, e simili. Tuttavia, il bromuro d'argento e il bromioduro d'argento sono le composizioni preferite per granuli tabulari agli alogenuri d'argento, con composizioni di bromioduro d'argento

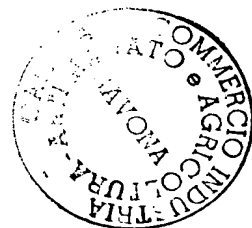
31 OTT. 2002

14

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

[Signature]

SV 2002 A 000054



contenenti meno del 10% in moli di ioduro d'argento, preferibilmente meno del 5% in moli e più preferibilmente meno del 1,5% in moli di ioduro d'argento. La composizione di alogeno dei singoli granuli può essere omogenea o eterogenea.

Il procedimento di preparazione di un'emulsione agli alogenuri d'argento in genere comprende una fase di nucleazione, nella quale sono formati i germi dei granuli agli alogenuri d'argento, seguita da una o più fasi di crescita, durante le quali i germi dei granuli acquisiscono le dimensioni finali, e una fase di lavaggio, dove tutti i sali solubili vengono rimossi dall'emulsione finale. Fra la fase di nucleazione e quella di crescita e/o fra la fase di crescita e quella di lavaggio in genere è prevista una fase di maturazione.

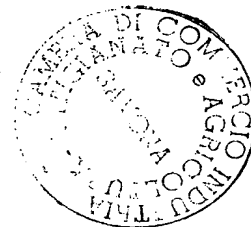
Nella preparazione dell'emulsione agli alogenuri d'argento della presente invenzione, una soluzione acquosa di un mezzo disperdente viene posta in un recipiente di reazione assieme ad una soluzione acquosa del sale di bromuro. Il mezzo disperdente inizialmente presente nel recipiente di reazione può essere scelto fra quelli convenzionalmente usati nelle emulsioni agli alogenuri d'argento. Mezzi disperdenti preferiti comprendono colloidi idrofili, come proteine, derivati delle proteine, derivati della cellulosa (p.es., esteri di cellulosa), gelatina (p.es., gelatina trattata con acidi o alcali), derivati della gelatina (p.es., gelatina acetilata, gelatina ftalata, e simili), polisaccaridi (p.es., destrano), gomma arabica, caseina, e simili. E' solito anche impiegare detti colloidi idrofili in combinazione con leganti polimerici sintetici e peptizzanti, quali polimeri di acrilammide e metacrilammide, polimeri di acrilati e metacrilati di

[Handwritten initials]

31 OTT. 2002

15

SYL02A000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino

alchile e sulfoalchile, alcool polivinilico e suoi derivati, polivinillattami, poliammidi, poliammine, acetati di polivinile, e così via. Il sale di bromuro tipico è un sale solubile in acqua di metalli alcalini o alcalino-terrosi, come per esempio bromuro di sodio, bromuro di potassio, bromuro di ammonio, bromuro di calcio o bromuro di magnesio.

La temperatura del contenuto nel recipiente di reazione è preferibilmente compresa nell'intervallo da 30 a 80°C, più preferibilmente da 40 a 70°C. Il pH della soluzione di partenza va da 2 a 7, preferibilmente da 3 a 6. Il pBr della soluzione di partenza va da 0 a 2, preferibilmente da 0,5 a 1,5.

Durante la fase di nucleazione (a), una soluzione acquosa di un sale solubile d'argento (normalmente una soluzione di nitrato d'argento) e una soluzione acquosa di un sale solubile di bromuro (normalmente una soluzione di bromuro di sodio o potassio) sono aggiunte con il metodo a doppio getto nel recipiente di reazione ad una velocità di flusso costante compresa nell'intervallo da 10 a 40 ml/min, preferibilmente da 15 a 30 ml/min, mantenendo la temperatura costante. Durante la fase di nucleazione, la quantità di nitrato d'argento aggiunta è inferiore al 5% in peso relativamente al nitrato d'argento totale. Secondo la presente invenzione, l'espressione "nitrato d'argento totale" significa la quantità di nitrato d'argento usata durante il procedimento completo di produzione dell'emulsione, e cioè dalla fase (a) alla (d). Dopo aver aggiunto almeno il 30% in peso del nitrato d'argento da usarsi durante la nucleazione, si ferma l'aggiunta della soluzione di bromuro, si aggiunge al mezzo disperdente una opportuna quantità di gelatina, e la fase di nucleazione è



17.2002 16

SV 2002 A 000054

SEGRETERIA GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



terminata da una aggiunta a singolo getto di una soluzione di nitrato d'argento, incrementando la temperatura ed il pBr.

Alla fine della fase di nucleazione, l'aggiunta di nitrato d'argento viene fermata e i germi di granuli di alogenuro d'argento ottenuti sono sottoposti ad una fase di maturazione (b). I germi di alogenuro d'argento sono lasciati maturare ad una temperatura da 30 a 80°C, preferibilmente da 50 a 80°C, per un intervallo di tempo da 1 a 20 minuti, preferibilmente da 5 a 15 minuti, in presenza di un solvente dell'alogenuro d'argento. Il solvente dell'alogenuro d'argento è scelto tra quelli convenzionalmente noti, come per esempio tiourea, ammoniacca, tioetere, tiosolfato, o tiocianato. La concentrazione del solvente dell'alogenuro d'argento nel recipiente di reazione dopo l'aggiunta può essere compresa tra 0,002 e 0,03N, preferibilmente tra 0,02 e 0,2N. Secondo una realizzazione preferita, il solvente dell'alogenuro d'argento è una soluzione acquosa di ammoniacca. Alla fine della fase di maturazione, il pH del contenuto del recipiente di reazione è corretto ad un valore compreso tra 4,5 e 6,5, preferibilmente intorno a 6.

Dopo aver fatto quanto sopra, i germi dei granuli di alogenuro d'argento vengono sottoposti ad una fase di crescita (c) per aggiunta a doppio getto di una soluzione acquosa di nitrato d'argento e una soluzione acquosa di sale di alogenuro a velocità di flusso accelerata, con una rampa lineare partendo da 10-50 ml/min ed arrivando a 40-120 ml/min. La soluzione acquosa del sale di alogenuro aggiunta durante questa fase può comprendere sia ioni bromuro, che una miscela di ioni bromuro e ioduro. Il pBr del contenuto del recipiente di reazione è tenuto sotto controllo ad

31 OTT. 2002

17

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



un valore compreso tra 1,0 a 2,0, preferibilmente da 1,0 a 1,5. Durante la fase di crescita (c), la quantità di nitrato d'argento aggiunta va dal 55 al 90% in peso relativamente al nitrato d'argento totale.

La fase finale (d) è eseguita aggiungendo a doppio getto una soluzione acquosa di nitrato d'argento e una soluzione acquosa di sale di alogenuro ad una velocità di flusso costante tra 20 a 70 ml/min. La soluzione acquosa del sale di alogenuro aggiunta in questa fase può comprendere sia ioni bromuro che una miscela di ioni bromuro e ioduro. Durante questa fase, la quantità di nitrato d'argento aggiunta va dal 10 al 40%, preferibilmente dal 25% al 35% in peso rispetto al nitrato d'argento totale. Durante questa fase, il pBr viene tenuto sotto controllo ad un valore da 1,0 a 2,0, preferibilmente da 1,0 a 1,5.

Se durante la fase di crescita e/o la fase finale si aggiunge un sale di ioduro solubile assieme al sale di bromuro, la quantità di ioduro presente nell'emulsione finale sarà compresa tra lo 0,01 ed il 10% in moli, preferibilmente dallo 0,05 al 5% in moli rispetto al contenuto di alogenuro totale.

Alla fine della fase finale (d), i granuli tabulari possono eventualmente essere maturati ulteriormente per un intervallo di tempo da 1 a 20 minuti.

Alla fine della formazione dei granuli di alogenuro d'argento, i sali solubili in acqua sono rimossi dall'emulsione con procedure note nell'arte. Procedimenti di lavaggio adatti sono quelli in cui il mezzo disperdente ed i sali solubili là disciolti possono essere rimossi dall'emulsione agli alogenuri d'argento in modo continuo, come per esempio con una



Handwritten signature

31 OTT. 2002 18

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



combinazione di dialisi o elettrodialisi per rimuovere i sali solubili o una combinazione di osmosi o osmosi inversa per rimuovere il mezzo disperdente.

Fra le tecniche note per rimuovere il mezzo disperdente ed i sali solubili trattenendo i granuli di alogenuro d'argento nella dispersione rimanente, l'ultrafiltrazione è un procedimento di lavaggio particolarmente vantaggioso. Più precisamente, come procedimento di lavaggio, è usata un'unità di ultrafiltrazione comprendente membrane di polimeri inerti anionici. Poiché i granuli di alogenuro d'argento sono grossi a paragone del mezzo disperdente e i sali solubili o gli ioni, vengono trattenuti dalle membrane mentre il mezzo disperdente ed i sali solubili disciolti vengono rimossi.

Prima di essere usate, le emulsioni dei granuli di alogenuro d'argento sono in genere completamente disperse e sottoposte ad uno dei metodi noti per ottenerne la sensibilità desiderata. Un'esauriente descrizione dei metodi e dei composti utili nella sensibilizzazione chimica ed ottica si può trovare nella Research Disclosure n. 38597, sett. 1996, "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Systems and Processing", . cap. IV e 5.

La sensibilizzazione chimica viene fatta aggiungendo sensibilizzatori chimici ed altri composti addizionali all'emulsione agli alogenuri d'argento, e quindi con la cosiddetta maturazione chimica ad alta temperatura per un intervallo di tempo predeterminato. La sensibilizzazione chimica può essere fatta con vari sensibilizzatori chimici, come oro, zolfo, agenti riducenti, platino, selenio, zolfo e oro, e simili. I

Dr.

15/1/2002

19

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

SV 2002 A 000054



granuli di alogenuro d'argento tabulari, dopo essere stati formati e desalificati, sono preferibilmente sensibilizzati chimicamente con almeno un sensibilizzatore all'oro e uno allo zolfo. Durante la sensibilizzazione chimica, possono essere aggiunti altri composti per migliorare le proprietà fotografiche della risultante emulsione agli alogenuri d'argento, come per esempio antivelo, stabilizzanti, sensibilizzatori ottici, supersensibilizzatori, e simili.

La sensibilizzazione con oro è fatta aggiungendo all'emulsione un sensibilizzatore all'oro e tenendo sotto agitazione l'emulsione stessa ad alta temperatura, preferibilmente di 40°C o più, per un intervallo di tempo predeterminato. Come sensibilizzatore all'oro, viene di norma usato qualsiasi sensibilizzatore d'oro che abbia un numero di ossidazione di +1 o +3. Esempi preferiti di sensibilizzatori d'oro sono l'acido cloroaurico, i suoi sali e i complessi d'oro, come quelli descritti nel brevetto US 2.399.083. Esempi specifici di sensibilizzatori d'oro comprendono l'acido cloroaurico, il cloroaurato di potassio, il tricloruro aurico, l'auritiosolfato di sodio, l'auritiocianato di potassio, l'acido tetracianoaurico, il 2-aurosulfobenzotiazolo metacoloruro e l'aurotiocianato di ammonio.

La sensibilizzazione con zolfo è fatta aggiungendo un sensibilizzatore allo zolfo all'emulsione agli alogenuri d'argento e mantenendo sotto agitazione l'emulsione stessa ad alta temperatura, 40°C o più, per un intervallo di tempo predeterminato. Utili esempi di sensibilizzatori allo zolfo comprendono tiosulfonati, tiocianati, sulfinati, tioeteri e zolfo elementare.

R2

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino
Anna Rosa Gambino

SV 2002 A 000054



Le quantità del sensibilizzatore all'oro e di quello allo zolfo cambiano in conformità delle varie condizioni, come l'attività del sensibilizzatore all'oro e allo zolfo, tipo e dimensioni dei granuli di alogenuro d'argento, temperatura, pH e tempi della maturazione chimica. Queste quantità, tuttavia, vanno preferibilmente da 1 a 20 mg di sensibilizzatore all'oro per mole d'argento, e da 1 a 100 mg di sensibilizzatore allo zolfo per mole d'argento. La temperatura della maturazione chimica è preferibilmente di 45°C o più, e più preferibilmente da 50 a 80°C. Il pAg e il pH possono avere valori arbitrari.

Durante la sensibilizzazione chimica, i tempi e l'ordine di aggiunta del sensibilizzatore all'oro e di quello allo zolfo non sono particolarmente limitati. Per esempio, i sensibilizzatori all'oro ed allo zolfo possono essere aggiunti nella fase iniziale della sensibilizzazione chimica o più tardi, sia assieme che separatamente. Di solito, i sensibilizzatori all'oro ed allo zolfo sono aggiunti all'emulsione agli alogenuri d'argento come soluzioni in acqua, in un solvente organico miscibile con l'acqua, come metanolo, etanolo ed acetone, o come miscela.

Uno stabilizzatore è preferibilmente aggiunto in qualsiasi momento prima dell'aggiunta del sensibilizzatore allo zolfo. Senza essere legati a qualche particolare teoria, si crede che agisca come stabilizzatore della rifusione e posizionario per il sensibilizzatore allo zolfo. Preferibilmente, lo stabilizzatore viene aggiunto prima del sensibilizzatore chimico allo zolfo in quantità da 1 a 500 mg per mole d'argento, preferibilmente da 10 a 300 mg per mole d'argento.

DR

31 OTT. 2002

21

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
D.ssa Anna Rosa Gambino

Renzo *Enzo*

Esempi specifici di stabilizzatori utili comprendono i derivati del tiazolo, del benzotiazolo; composti eterociclici mercapto-sostituiti (per es., mercaptotetrazoli, mercaptotriazoli, mercaptodiazoli, mercaptopirimidine, mercaptoazoli); azaindeni (per es., triazaindeni e tetrazaindeni); triazoli; tetrazoli; e derivati sulfonici o sulfinici del benzene. Preferibilmente sono usati gli azaindeni, più preferibilmente i tetrazaindeni.

Un'emulsione di granuli di alogenuro d'argento può essere sensibilizzata otticamente ad una data regione dello spettro visibile. Metodi adatti per la sensibilizzazione spettrale sono noti. Per esempio, si può avere sensibilizzazione ottica usando un sensibilizzatore ottico, come un colorante cianinico, un colorante merocianinico, un colorante cianinico complesso e merocianinico, un colorante ossonolico, un colorante emiossonolico, un colorante stirilico e un colorante streptocianinico o loro combinazioni. Sensibilizzatori ottici utili comprendono le cianine derivate dalla chinolina, dalla piridina, dall'isochinolina, dal benzindolo, dall'ossazolo, dal tiazolo, dal selenazolo, dall'imidazolo. Sensibilizzatori ottici particolarmente utili sono i coloranti del tipo benzossazol-, benzimidazol- e benzotiazol-carbocianine. Tipicamente, l'aggiunta del sensibilizzatore spettrale viene fatta dopo il completamento della sensibilizzazione chimica. In alternativa, la sensibilizzazione spettrale può essere fatta assieme alla sensibilizzazione chimica, prima di essa e addirittura prima del completamento della precipitazione dell'alogenuro d'argento. Quando la sensibilizzazione spettrale è fatta prima della sensibilizzazione chimica, si crede che l'assorbimento preferenziale dei coloranti sensibilizzatori spettrali sulle facce cristallografiche dei granuli



PD

I coloranti sensibilizzatori spettrali che producono aggregati J sono noti nell'arte. Si veda per esempio F.M. Hamer, "Cyanine Dyes and Related Compounds", John Wiley & Sons, 1964, cap. XVII e T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4ª edizione, MacMillan, 1977, cap. 8.

31 OTT. 2002 23

SV 2002 A 000054

SEGRETERIO GENERALE
L. Anna Rosa Gambino



In una forma preferita, i coloranti che esibiscono banda J sono coloranti cianinici. Tali coloranti comprendono due nuclei eterociclici base uniti da un legame di gruppi metinici. I nuclei eterociclici preferibilmente comprendono anelli di benzene fusi per aumentare l'aggregazione J. I nuclei eterociclici sono preferibilmente sali quaternari di chinolinio, benzossazolio, benzotiazolio, benzoselenazolio, benzimidazolio, naftossazolio, naftotiazolio e naftoselenazolio.

Coloranti cianinici adatti, uniti da un legame metinico, comprendono due nuclei eterociclici base, come pirrolidina, ossazolina, tiazolina, pirrolo, ossazolo, tiazolo, selenazolo, tetrazolo e piridina e nuclei ottenuti fondendo un anello di idrocarburo aliciclico o aromatico ad uno dei suddetti nuclei, come indolenina, benzindolenina, indolo, benzossazolo, naftossazolo, benzotiazolo, naftotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo e chinolina. Questi nuclei possono avere gruppi sostituenti.

Coloranti merocianinici adatti, uniti da un legame metinico, comprendono un nucleo eterociclico di base del tipo descritto sopra ed un nucleo acido, come un nucleo eterociclico a 5 o 6 termini derivato dall'acido barbiturico, 2-tiobarbiturico, dalla rodanina, dall'idantoina, dalla 2-tioidantoina, dalla 4-tioidantonina, dal 2-pirazolin-5-one, dal 2-isossazolin-5-one, dall'indan-1,3-dione, dal cicloesan-1,3-dione e dall'isochinolin-4-one.

I coloranti sensibilizzatori spettrali metinici sono generalmente noti nell'arte, come quelli descritti nei brevetti US 2.503.776, 2.912.329, 3.148.187, 3.397.060, 3.573.916 e 3.822.136 e FR 1.118.778. Anche il loro uso nelle emulsioni fotografiche è noto, in cui sono usati in

RD

01 OTT. 2002 24

SV 2002 A 000054

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Anna Rosa Gambino



concentrazioni ottimali che corrispondono ai valori desiderati di rapporto sensibilità-velo. Concentrazioni ottimali o vicino all'ottimo dei coloranti sensibilizzatori spettrali in genere vanno da 10 a 500 mg per mole d'argento, preferibilmente da 50 a 200 e più preferibilmente da 50 a 100.

I coloranti sensibilizzatori spettrali possono essere usati in combinazioni che risultano in una supersensibilizzazione, e cioè in una sensibilizzazione spettrale che è maggiore in una regione spettrale di quella data da qualsiasi concentrazione di un solo colorante o che risulterebbe da un effetto additivo dei coloranti. La supersensibilizzazione può essere ottenuta con combinazioni selettive di speciali coloranti sensibilizzatori e altre aggiunte, come stabilizzatori e antiveolo, acceleratori e inibitori dello sviluppo, sbiancanti ottici, tensioattivi ed agenti antistatici, come descritto da Gilman, "Photographic Science and Engineering", 18, pp 418-430, 1974 e nei brevetti US 2.933.390, 3.635.721, 3.743.510, 3.615.613, 3.615.641, 3.617.295 e 3.635.721.

RA

Prima o durante la stesa, all'emulsione agli alogenuri d'argento possono essere aggiunti altri additivi quali stabilizzatori o antiveolo (e cioè, azaindeni, triazoli, tetrazoli, sali di imidazolio, composti poliidrossi ed altri); promotori dello sviluppo (per es., alcool benzilico, composti di tipo poliossietilenico, ecc.); stabilizzatori dell'immagine (e cioè, composti di tipo cromano, cumarano, bisfenolo, ecc.); e lubrificanti (e cioè, cera, gliceridi di acidi grassi superiori, esteri di alcool superiori di acidi grassi superiori, ecc.). Possono essere usati anche adiuvanti di stesa, modificatori della permeabilità nei liquidi di trattamento, agenti antischiuma, agenti antistatici e mattanti. Altri additivi utili sono descritti nella Research

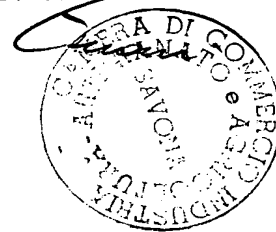
31 OTT.2002

25

SV 1001A 000054

IN SOSTITUZIONE GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

l'uso

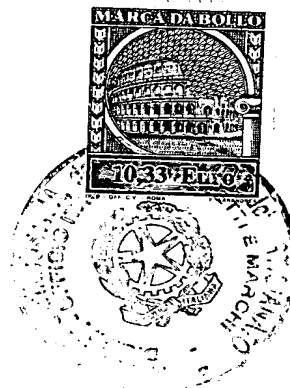


Disclosure, par. 17643, Dicembre 1978, nella Research Disclosure, par. 18431, Agosto 1979, nella Research Disclosure, par. 308119, sez. IV, Dicembre 1989 e nella Research Disclosure, par. 36544, Settembre 1994.

L'emulsione agli alogenuri d'argento viene quindi stesa su di un supporto per formare l'elemento fotografico della presente invenzione. Supporti adatti comprendono vetro, carta, carta politenata, metalli, film polimerici come nitrato di cellulosa, acetato di cellulosa, polistirene, polietilene tereftalato, polietilene, polipropilene, e simili. Un supporto preferito è il polietilene tereftalato.

Gli elementi fotografici agli alogenuri d'argento sensibili alla luce preferiti sono elementi sensibili alla luce radiografici impiegati nel procedimento di formazione di immagini radiografiche, che comprendono uno o più strati di emulsione agli alogenuri d'argento stesi su ambedue le facce di un supporto. Le emulsioni agli alogenuri d'argento sono preferibilmente stese sul supporto ad una copertura che va da 1,5 a 3 g/m² per lato, più preferibilmente da 1,5 a 2,5 g/m² per lato.

Di solito, gli elementi radiografici sensibili alla luce sono associati a schermi di rinforzo in modo da essere esposti alle radiazioni emesse dagli schermi. Schermi di rinforzo preferiti sono composti da strati relativamente spessi di fosfori che trasformano i raggi X in radiazioni più efficaci a formare un'immagine come luce (per es., luce visibile). In stato operativo, gli schermi assorbono una quantità più grande di raggi X di quanto non lo facciano gli elementi sensibili alla luce e sono usati per ridurre la dose di radiazioni necessaria ad ottenere un'immagine utile. Sono preferibilmente usati schermi di rinforzo che assorbano più del 25%



RA

31 OTT. 2002

26

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

SV 2002 A 000054

di tutta la radiazione X. A seconda della loro composizione chimica, i fosfori possono emettere radiazioni nel ultravioletto, nel blu, nel verde o nel rosso dello spettro visibile e le emulsioni agli alogenuri d'argento sono sensibilizzate alla regione di lunghezza d'onda delle radiazioni emesse dagli schermi. La sensibilizzazione viene fatta usando coloranti sensibilizzatori spettrali assorbiti sulla superficie dei granuli di alogenuro d'argento, come descritto sopra.

Gli elementi fotografici della presente invenzione possono includere altri strati e additivi, come sottostrati, tensioattivi, coloranti filtro, strati intermedi, strati protettivi, strati antialo, strati barriera, sottostrati di colorante, composti inibitori dello sviluppo, agenti che aumentino la sensibilità, stabilizzatori, plastificanti, sensibilizzatori chimici, assorbitori di UV, e simili. Sottostrati di colorante sono particolarmente utili per ridurre il "cross-over" negli elementi fotografici agli alogenuri d'argento a doppia stesa. Riferimenti a sottostrati di coloranti ben noti si possono trovare nei brevetti US 4.900.652, 4.855.221, 4.857.446 e 4.803.150. In una forma di realizzazione preferita, un sottostrato di colorante è steso su almeno una faccia del supporto, più preferibilmente, su ambedue le facce del supporto, prima di stendere almeno due emulsioni agli alogenuri d'argento.

Gli elementi fotografici agli alogenuri d'argento della presente invenzione sono preferibilmente preinduriti. Esempi tipici di induritori organici ed inorganici comprendono i sali di cromo (per es., allume di cromo, acetato di cromo), aldeidi (per es., formaldeide e glutaraldeide), composti di carbamoil piridinio (1-(N,N-Dietilcarbamoil)-4-(2-



P. 10

31 OTT.2002

UFFICIO GENERALE
Dott.ssa Anna Rosa Gambino
Anna Rosa Gambino

SV 2002 A 000054



sulfoetil)piridina), composti di isocianato (esametilendiisocianato), composti di alogeno attivo (per es., 2,4-dicloro-6-idrossi-s-triazina), composti epossici (per es., tetrametilene glicoldiglicidilietere), derivati dell'N-metilolo (per es., dimetilurea, metiloldimetilidantoina), aziridine, acidi mucoalogeno (per es., acido mucoclorico), derivati vinilici attivi (per es., derivati di vinilsulfonile e di vinilsulfonile idrossi-sostituito) e simili. Altri riferimenti ad induritori noti si possono trovare nella Research Disclosure, Dicembre 1989, vol. 308, par. 308119, sez. X e nella Research Disclosure, Settembre 1994, vol. 365, par. 36544, sez. II(b). Gli induritori più utili hanno una azione veloce e migrano facilmente attraverso i vari strati dell'elemento fotografico. L'induritore può essere aggiunto a qualsiasi strato dell'elemento fotografico della presente invenzione. L'induritore viene preferibilmente aggiunto allo strato protettivo in una quantità efficace per preindurire l'elemento fotografico risultante. Quantità tipiche di induritore aggiunto all'elemento fotografico della presente invenzione sono nell'intervallo compreso tra 10 e 100 mg/m², la specifica e preferita quantità essendo dipendente anche dalla natura chimica dell'induritore.

Una descrizione dettagliata degli elementi fotografici e dei vari strati ed additivi si può trovare nella Research Disclosure 17643 Dicembre 1978, nella Research Disclosure 18431 Agosto 1979, nella Research Disclosure 18716 Novembre 1979, nella Research Disclosure 22534 Gennaio 1983, nella Research Disclosure 308119 Dicembre 1989, e nella Research Disclosure 36544, Settembre, 1994.

DR

31 OTT. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
D^{ra} Anna Maria Gombino
Anna Maria Gombino

SV 2002 A 000054



La presente invenzione sarà ora descritta in maggior dettaglio con riferimento ai seguenti esempi non limitativi. Svariate modifiche e adattamenti di questa invenzione saranno apparenti agli esperti del ramo senza che si diverga dallo spirito e dallo scopo di questa invenzione. Deve essere considerato che gli aspetti illustrativi qui descritti non devono indebitamente limitare la presente invenzione.

Tutte le quantità espresse nei seguenti esempi sono relative ad una mole di argento nella emulsione agli alogenuri d'argento risultante salvo diversa indicazione. Tutte le quantità sono espresse per una faccia.

ESEMPI

Cinque emulsioni al bromuro d'argento furono preparate usando un metodo a doppio getto convenzionale. Tutte le emulsioni contenevano una mole di argento. Le emulsioni furono sensibilizzate chimicamente e spettralmente usando sensibilizzatori convenzionali allo zolfo, oro e palladio oltre ad un sale di trietilammonio della 5,5'-dicloro-9-etil-3,3'-di-(3-sulfopropil) ossacarbocianina come colorante sensibilizzatore spettrale. La maturazione venne eseguita per circa 120-150 minuti a 60°C. Le emulsioni furono successivamente stabilizzate con 200mg di ioduro di potassio e 1366 mg di 5-metil-7-idrossi-2-3-4-triazoindolizina (4-idrossi-6-metil-1,3,3a,7-tetraazaindene) prima del raffreddamento e tenute in magazzino freddo fino al momento della stesa. La seguente Tabella 1 riassume le caratteristiche del granulo ed il contenuto di gelatina delle emulsioni risultanti alla fine della sensibilizzazione.

AG

31 OTT. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr. ssa Anna Maria Gambino

29

SV 2002 A 000054

TABELLA 1

Emulsione	Diametro Medio	Spessore Medio	COVd	Gelatina (g)
A	1,20	0,22	40	58,0
B	1,80	0,11	37	67,0
C	1,80	0,11	37	67,0
D	1,80	0,11	37	67,0
E	1,80	0,11	37	67,0

Le emulsioni al bromuro d'argento sensibilizzate furono rifuse a 45°C e soggette alle aggiunte di stesa. Come additivi di stesa furono aggiunti 1,37 g di calcio nitrato, 50 mg di dimorfolide azodicarbossilica, 19,87 g di polietilacrilato (in dispersione al 30% in acqua), 260 mg di Colanyl blue e 53 mg di Flexonyl violet come correttori cromatici, la quantità di gelatina riportata in Tabella 2, la quantità di destrano (No. CAS 9004-54-0) riportata in Tabella 2, e la quantità riportata in Tabella 2 di polisaccaride idrogenato commercialmente disponibile con il nome commerciale Polysorb 70/12/12 (CAS No. 167140-15-0), dalla Roquette Frères, Lille, France. Alla fine il pH venne corretto a 6,5.

Le emulsioni al bromuro d'argento risultanti A-E furono immediatamente stese sulle due facce di una base di poliesteri 7 mil blu assieme ad uno strato protettivo antistatico per ottenere le pellicole radiografiche 1-5. Lo strato protettivo era basato su gelatina (1,19 g/m²) e conteneva tensioattivi (11 mg/m² di Niaproof, il nome commerciale di un tensioattivo anionico di tipo alcansolfato, 42 mg/m² di Zonyl FSN100, il nome commerciale di un tensioattivo non-ionico di tipo



31 OTT. 2002

SV 2002 A 000054

perfluoroalchilpoliossietilenico, e 12 mg/m² di dietanolamide dell'acido laurico), agenti mattanti (75 mg/m² di particelle di polimetilmetacrilato), ed una quantità riportata in Tabella 2 di agente indurente (1,3-bisvinilsulfonil-2-propanolo). Il potere coprente risultante venne corretto intorno a circa due grammi di argento per metro quadrato.

IL SEGRETARIO GENERALE
D.ssa Anna Rosa Gambino



TABELLA 2

Pellicola	Emulsione	Polysorb (g)	Destrano (g)	Gelatina (g)	Induritore (mg/m ²)
1	A	57,3	36,0	9,0	19
2	B	5,2	72,0	9,0	61
3	C	57,3	36,0	9,0	32
4	D	5,2	72,0	9,0	61
5	E	57,3	36,0	18,0	61

La successiva Tabella 3 riassume le percentuali di Polysorb, destrano e gelatina nello strato di emulsione delle pellicole radiografiche risultanti.

TABELLA 3

Pellicola	Polysorb %	Destrano %	Gelatina %
1	35,0	22,5	42,5
2	3,4	47,0	49,6
3	33,8	21,2	45,0
4	3,4	47,0	49,6
5	32,0	20,0	48,0

I campioni freschi di pellicola furono tenuti 3 giorni a 38°C prima di essere sottoposti ad esposizione ai raggi X usando un tubo radiografico

21 OTT 2002

SV 2002 A 000054

a 70 KVp e 160 Ma per 0,1 secondi con due schermi emettenti nel verde

commercialmente disponibili sotto il nome commerciale LifeRay Medium

Screen prodotti da Ferrania S.p.A., Italia.

SEGRETARIO GENERALE

Dr. Anna Maria Panbino

Leone

Quaranta

Le pellicole esposte furono trattate con un trattamento di 90 secondi dall'introduzione all'uscita di un processore automatico XP-515 (prodotto da Ferrania S.p.A., Italia) con una chimica di trattamento commercialmente disponibile (sviluppo LifeRay APS/HQ e fissaggio LifeRay APS/Fixer, prodotti entrambi Ferrania S.p.A., Italia o sviluppo e fissaggio Kodak RP X-Omat).

I risultati sensitometrici ed il potere coprente sono riportati nella seguente Tabella 4, nella quale le colonne "RP" riportano i valori ottenuti usando la suddetta chimica Kodak RP, e le colonne "APS" riportano i valori ottenuti usando la suddetta chimica LifeRay. La chimica Kodak RP comprende un induritore, la chimica LifeRay è priva di induritore.

TABELLA 4

Pellicola	D.min	D.max		Speed		Contrasto di spalla		Potere Coprente	
		RP	APS	RP	APS	RP	APS	RP	APS
1 (C)	0,240	3,53	3,21	2,46	2,45	3,25	2,96	0,87	0,80
2 (C)	0,260	3,97	3,70	2,48	2,50	3,85	3,32	1,09	1,01
3 (I)	0,260	3,71	3,44	2,54	2,56	3,50	2,88	1,02	0,95
4 (C)	0,260	3,85	3,80	2,49	2,48	3,90	3,40	1,02	0,99
5 (I)	0,250	3,70	3,54	2,53	2,52	3,40	3,24	0,95	0,91

Le pellicole radiografiche di confronto mostrarono un basso valore di sensibilità (campioni 1, 2 e 4), un potere coprente scadente (campione 1), ed una marcata diminuzione di densità massima (Dmax) nella chimica

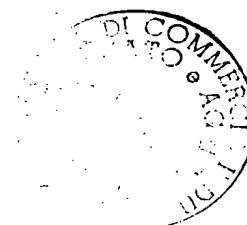
LifeRay (campione 1). Le pellicole radiografiche della presente invenzione, comprendente i granuli tabulari fini e la formulazione di stesa descritta sopra, mostrarono i migliori risultati in termini di sensibilità, con un potere coprente ancora buono ed una diminuzione della densità massima (Dmax) in chimica LifeRay più limitata.

SV 2002 A 000054

31 OTT. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE

[Signature]



[Handwritten initials]

Emulsione fotografica agli alogenuri d'argento

ed elemento fotografico che la comprende

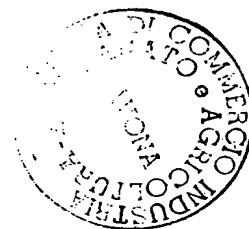
SV 2002 A 000054

31 OTT. 2002

RIVENDICAZIONI

1. Un'emulsione agli alogenuri d'argento che comprende granuli tabulari di alogenuro d'argento che esibiscono uno spessore medio inferiore a $0,15\ \mu\text{m}$, un diametro medio di almeno $1,20\ \mu\text{m}$ ed un rapporto di aspetto medio di almeno 8:1 dispersi in una miscela colloidale idrofila comprendente dal 10% al 30% in peso di destrano, dal 20% al 40% in peso di un polisaccaride idrogenato avente un peso molecolare medio pari o inferiore a 10.000 e dal 40% al 60% in peso di gelatina.

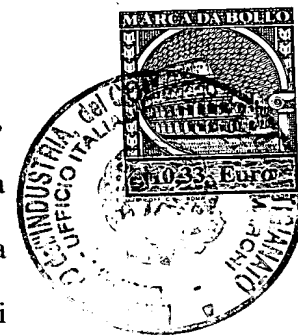
IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino
veve *mon*



2. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende dal 15% al 25% in peso di detto destrano, dal 25% al 35% in peso di detto polisaccaride idrogenato e dal 45% al 55% in peso di detta gelatina.

Dr

3. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende una quantità di detto destrano da 5 a 100 grammi per mole di argento, una quantità di detto polisaccaride idrogenato da 10 a 100 grammi per mole di argento, ed una quantità di detta gelatina da 30 a 200 grammi per mole di argento.



4. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende una

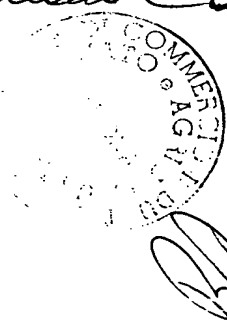
quantità di detto destrano da 10 a 80 grammi per mole di argento, una quantità di detto polisaccaride idrogenato da 20 a 80 grammi per mole di argento, ed una quantità di detta gelatina da 50 a 150 grammi per mole di argento.

SV 2002 A 000054

5. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 61
 caratterizzata dal fatto che detta miscela colloidale, idrofila comprende una
 quantità di detto destrano da 20 a 40 grammi per mole di argento, una
 quantità di detto polisaccaride idrogenato da 40 a 60 grammi per mole di
 argento, ed una quantità di detta gelatina da 60 a 120 grammi per mole di
 argento.

61 OTT.2002

IL SEGRETARIO GENERALE
 Dr.ssa Anna Rosa Gambino



6. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1,
 caratterizzata dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento
 hanno uno spessore medio nell'intervallo da 0,05 a 0,15 μm .

7. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1,
 caratterizzata dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento
 hanno un diametro medio di almeno 1,40 μm .

8. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1,
 caratterizzata dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento
 hanno un rapporto di aspetto medio da 8:1 a 50:1.

31 OTT. 2002

9. L'emulsione agli alogenuri d'argento di rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento mostrano un coefficiente di variazione dei diametri COVd superiore al 30% ed un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore al 25%.

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino
Anna Rosa Gambino



10. Un elemento fotografico agli alogenuri d'argento che comprende un supporto, almeno uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento steso su almeno una faccia di detto supporto, ed almeno uno strato protettivo steso sopra detto strato di emulsione, detto strato di emulsione comprendente una emulsione agli alogenuri d'argento che comprende granuli tabulari di alogenuro d'argento che esibiscono uno spessore medio inferiore a 0,15 μm , un diametro medio di almeno 1,20 μm ed un rapporto di aspetto medio di almeno 8:1 dispersi in una miscela colloidale idrofila comprendente dal 10% al 30% in peso di destrano, dal 20% al 40% in peso di un polisaccaride idrogenato avente un peso molecolare medio pari o inferiore a 10.000 e dal 40% al 60% in peso di gelatina.

11. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende dal 15% al 25% in peso di detto destrano, dal 25% al 35% in peso di detto polisaccaride idrogenato e dal 45% al 55% in peso di detta gelatina.

SV 2002 A 000054

12. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende una quantità di detto destrano da 5 a 100 grammi per mole di argento, una quantità di detto polisaccaride idrogenato da 10 a 100 grammi per mole di argento, ed una quantità di detta gelatina da 30 a 200 grammi per mole di argento.

31 OTT. 2002

SEGRETERIA GENERALE
Dott.ssa Anna Rosa Gambino

13. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende una quantità di detto destrano da 10 a 80 grammi per mole di argento, una quantità di detto polisaccaride idrogenato da 20 a 80 grammi per mole di argento, ed una quantità di detta gelatina da 50 a 150 grammi per mole di argento.

14. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detta miscela colloidale idrofila comprende una quantità di detto destrano da 20 a 40 grammi per mole di argento, una quantità di detto polisaccaride idrogenato da 40 a 60 grammi per mole di argento, ed una quantità di detta gelatina da 60 a 120 grammi per mole di argento.

15. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento hanno uno spessore medio nell'intervallo da 0,05 a 0,15 μm .

16. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento hanno un diametro medio di almeno $1,40\text{ }\mu\text{m}$.


17. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento hanno un rapporto di aspetto medio da 8:1 a 50:1.

18. L'elemento fotografico agli alogenuri d'argento di rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detti granuli tabulari di alogenuro d'argento mostrano un coefficiente di variazione dei diametri COVd superiore al 30% ed un coefficiente di variazione degli spessori COVt inferiore al 25%.



58 0000054

Ferrania (Savona), 31 Ottobre 2002
FERRANIA S.p.A.


Dr. Roberto Allaix

31 OTT 2002

